

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-287293

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl. G03C 1/498

(21)Application number : 2001-086161

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.2001

(72)Inventor : OZEKI TOMOYUKI

(54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable photosensitive material having low fog and good preservability, satisfying high sensitivity, high Dmax (maximum density) and a high color tone, having small temperature and humidity dependencies in development and optimum for a medical diagnostic image.

SOLUTION: The heat developable photosensitive material has an image forming layer containing a non-photosensitive organic silver salt, photosensitive silver halide, a reducing agent for silver ions and a binder on one face of the base and contains a compound of the formula (X)_k-(L)_m-(A-B)_n [where X is a silver halide attracting group or a light absorbing group having at least one atom selected from N, S, P, Se and Te; L is a (k+n)-valent linking group having at least one atom selected from C, N, S and O; A is an electron donative group; and B is a releasable group or H]. When the material is heat-developed under the conditions of 121° C and 24 sec after exposure, ≥90% of developed silver contacts with the photosensitive silver halide grains after development.

一般式 (I)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-287293

(P2002-287293A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002. 10. 3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 1	G 0 3 C 1/498	5 0 1 2 H 1 2 3
	5 0 2		5 0 2
	5 0 4		5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 74 頁)

(21) 出願番号 特願2001-86161(P2001-86161)

(22) 出願日 平成13年3月23日 (2001. 3. 23)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 大関 智之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BB00

BB02 BB27 BB31 BB37 CB00

CB03 FA00

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

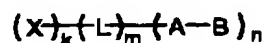
(57) 【要約】

【課題】 低カブリで保存性がよく、さらに高感度、高Dmax (最高濃度) および高色調を満たし、現像時の温度および温度依存性の小さい医療診断用画像に最適な熱現像感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体の一方面上に、非感光性有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、銀イオンのための還元剤、およびバインダーを含有する画像形成層を有する熱現像感光材料であって、下記一般式(1)で表される化合物を含有し、かつ、露光後に121℃、24秒の条件下で熱現像したときの現像銀の90%以上が現像後の前記感光性ハロゲン化銀粒子に接触していることを特徴とする熱現像感光材料。

【化1】

一般式(1)



[式中、XはN、S、P、SeまたはTeの少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基

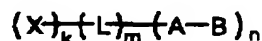
を表す。LはC、N、S、Oの少なくとも1つの原子を有するk+n価の連結基を表す。Aは電子供与基を表し、Bは脱離基または水素原子を表す。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の一方面上に、非感光性有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、銀イオンのための還元剤、およびバインダーを含有する画像形成層を有する熱現像感光材料であって、下記一般式(1)で表される化合物を含有し、かつ、露光後に121℃、24秒の条件下で熱現像したときの現像銀の90%以上が現像後の前記感光性ハロゲン化銀粒子に接触していることを特徴とする熱現像感光材料。

【化1】

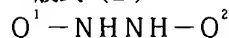
一般式(1)



[式中、XはN、S、P、SeまたはTeの少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基を表す。LはC、N、S、Oの少なくとも1つの原子を有するk+n個の連結基を表す。Aは電子供与基を表し、Bは脱離基または水素原子を表し、A-Bは酸化後、脱離または脱プロトンされてラジカルA'を生成する。kは0~3を表し、mは0または1を表し、nは1もしくは2を表す。ただし、k=0かつn=1の場合はm=0である。]

【請求項2】 前記画像形成層は、下記一般式(D)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

一般式(D)



[一般式(D)において、Q¹は炭素原子で-NH-NH-Q²と結合する芳香族基またはヘテロ環基を表し、Q²はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基またはスルファモイル基を表す。]

【請求項3】 前記一般式(D)で表される化合物において、Q²がカルバモイル基であることを特徴とする請求項2に記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像感光材料に関するものである。詳細には、写真性能、画像保存性にも優れた、高感度で色調に優れた熱現像感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、医療診断用フィルム分野や写真製版フィルム分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用フィルムおよび写真製版用フィルムとして熱現

像感光材料に関する技術が必要とされている。これら熱現像感光材料によれば、溶液系の処理化学薬品を必要とせず、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】一般の画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、特に医療診断用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れた高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0004】一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許3152904号明細書、同3457075号明細書およびD. クロスタボーア(Klosterboer)著「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials) Newsletter第8版、J. スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shapp)編集、第9章、第279頁、1989年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒(例えば、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩(例えば、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層(画像形成層)を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温(例えば80℃以上)に加熱し、還元可能な銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許2910377号明細書、特公昭43-4924号公報をはじめとする多くの文献に開示されている。

【0005】熱現像感光材料は処理剤を必要とせず、かつ多量の廃材も排出することがない。このため、近年重視されてきている環境への負荷が少ない優れたシステムとして熱現像感光材料は市場で広がりを見せている。また、特に医療診断用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れた高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴があり、低カブリで保存性がよく、さらに高感度、高Dmax(最高濃度)および高色調を満たし、現像時の温度および温度依存性の小さい医療用診断用画像に最適な熱現像感光材料を提供することが望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これらの従来技術の問題点を鑑みて、本発明は、低カブリで保存性がよく、さ

10

20

30

40

50

らに高感度、高Dmax（最高濃度）および高色調を満たし、現像時の温度および温度依存性の小さい医療診断用画像に最適な熱現像感光材料を提供することを目的とする。

【0007】

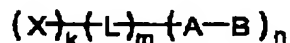
【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、画像形成層に使用する材料を選択して組み合わせることによって、所期の効果を示す熱現像感光材料を提供しうることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、

<1> 支持体の一方面上に、非感光性有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、銀イオンのための還元剤、およびバインダーを含有する画像形成層を有する熱現像感光材料であって、下記一般式(1)で表される化合物を含有し、かつ、露光後に121℃、24秒の条件下で熱現像したときの現像銀の90%以上が現像後の前記感光性ハロゲン化銀粒子に接触していることを特徴とする熱現像感光材料である。

【0008】

【化2】

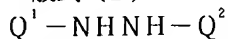
一般式(1)



〔式中、XはN、S、P、SeまたはTeの少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基を表す。LはC、N、S、Oの少なくとも1つの原子を有するk+n個の連結基を表す。Aは電子供与基を表し、Bは脱離基または水素原子を表し、A-Bは酸化後、脱離または脱プロトンされてラジカルA'を生成する。kは0~3を表し、mは0または1を表し、nは1もしくは2を表す。ただし、k=0かつn=1の場合はm=0である。〕

【0009】<2> 前記画像形成層は、下記一般式(D)で表される化合物を含有することを特徴とする<1>の熱現像感光材料である。

一般式(D)



〔一般式(D)において、Q¹は炭素原子で-NHNH-Q²と結合する芳香族基またはヘテロ環基を表し、Q²はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基またはスルファモイル基を表す。〕

【0010】<3> 前記一般式(D)で表される化合物において、Q²がカルバモイル基であることを特徴とする<2>の熱現像感光材料である。

【0011】なお、本明細書において「〜」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

【0012】

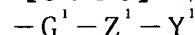
【発明の実施の形態】以下において、本発明の熱現像感光材料について詳細に説明する。本発明の熱現像感光材料は、支持体の一方面上に、非感光性有機銀塩（以下「有機銀塩」という場合がある。）、感光性ハロゲン化銀、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する画像形成層を有する。その特徴は、一般式(1)で表される化合物を含有している点にある。このような条件を満たす本発明の熱現像感光材料は、低カブリで保存性がよく、さらに高感度、高Dmax（最高濃度）および高色調を満たし、現像時の温度および温度依存性が小さいという利点を有する。

【0013】また、本発明の熱現像感光材料は、露光後に121℃、24秒の条件下で熱現像したときの現像銀の90%以上が現像後の上記感光性ハロゲン化銀粒子に接触していることが必要である。本発明の熱現像感光材料は、このような条件を満たすことで、出力した画像の銀色調が冷黒調になるという利点を有するため、医療診断用画像として最適に用いることができる。ここで、

「現像銀」とは、上記熱現像感光材料を熱現像することによって上記非感光性有機銀塩として生成する銀を意味する。上記現像後のハロゲン化銀の粒子に接触している現像銀の割合は、以下のようにして求めることができる。露光および熱現像された本発明の熱現像感光材料のDmax部分を、支持体面と垂直な方向にダイヤモンドナイフを用いて切断し超薄切片を作製する。該超薄切片の厚さは0.1~0.2μmであり、縦横の長さは任意のサイズでよい。次いで、該超薄切片をメッシュ上に載せ、透過型電子顕微鏡によって観察し、ハロゲン化銀の粒子に接触している現像銀の個数(x)と、ハロゲン化銀の粒子に接触していない現像銀の個数(y)とをそれぞれカウントし、全ての現像銀の個数(x+y)に対するハロゲン化銀の粒子と接触している現像銀の個数の比(100x/(x+y))を求めることによって上記割合を算出できる。以下において、本発明の熱現像感光材料に使用する材料について順に説明する。

【0014】まず、本発明の熱現像感光材料に用いる一般式(1)で表される化合物について説明する。一般式(1)中、XはN、S、P、SeまたはTeの少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基を表す。好ましいXは、N、S、P、SeまたはTeの少なくとも1つの原子を有し、銀イオンリガンド構造を有するハロゲン化銀吸着基である。銀イオンリガンド構造を有するハロゲン化銀吸着基として、例えば以下の一般式で表される基を挙げることができる。

【0015】一般式(X-1)



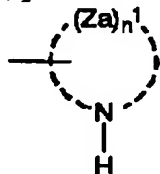
式中、G¹は2価の連結基であり、置換もしくは無置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、SO₂基または2価のヘテロ環基を表す。

Z¹は、S、SeまたはTe原子を表す。Y¹は水素原子

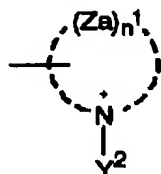
または Z^1 の解離体となった場合に必要な対イオンとして、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンおよびアンモニウムイオンを表す。

【0016】一般式(X-2a)、(X-2b)

【化3】



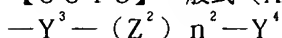
(X-2a)



(X-2b)

【0017】一般式(X-2a)、(X-2b)で表される基は5～7員のヘテロ環または不飽和環を有している。 Z^a は、O、N、S、SeまたはTe原子を表し、 n^1 は0～3を表す。 Y^2 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはアリール基を表す。

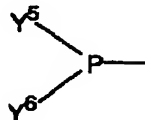
【0018】一般式(X-3)



式中、 Z^2 はS、SeまたはTe原子を表し、 n^2 は1～3を表す。 Y^3 は2価の連結基であり、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基または2価のヘテロ環基を表す。 Y^4 はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

【0019】一般式(X-4)

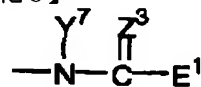
【化4】



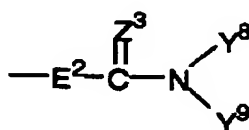
【0020】式中、 Y^5 および Y^6 は各々独立してアルキル基、アルケニル基、アリーレン基またはヘテロ環基を表す。

【0021】一般式(X-5a)、(X-5b)

【化5】



(X-5a)



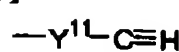
(X-5b)

【0022】式中、 Z^3 は、S、SeまたはTe原子を表し、 E^1 は水素原子、 NH_2 、 NHY^{10} 、 $N(Y^{10})_2$ 、 $NHN(Y^{10})_2$ 、 OY^{10} または SY^{10} を表す。 E^2 は2価の連結基であり、 NH 、 NY^{10} 、 $NHN(Y^{10})$ 、 O または S を表す。 Y^7 、 Y^8 および Y^9 は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 Y^8 と Y^9 は互いに結合して環を形成していてもよい。 Y^{10} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

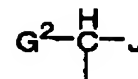
す。

【0023】一般式(X-6a)、(X-6b)

【化6】



(X-6a)



(X-6b)

【0024】式中、 Y^{11} は2価の連結基であり、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基または2価のヘテロ環基を表す。 G^2 および J は各々独立して、 $COOY^{12}$ 、 SO_2Y^{12} 、 COY^{12} 、 SOY^{12} 、 CN 、 CHO または NO_2 を表す。 Y^{12} はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。

【0025】一般式(X-1)について詳細に説明する。式中、 G^1 で表される連結基としては、それぞれ炭素数1～20の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基(例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、3-オキサペンチレン基、2-ヒドロキシトリメチレン基)、炭素数3～18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基(例えばシクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基)、炭素数2～20の置換もしくは無置換のアルケニレン基(例えばエチン基、2-ブテニレン基)、炭素数2～10のアルキニレン基(例えばエチニレン基)、炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリーレン基(例えば無置換p-フェニレン基、無置換2,5-ナフチレン基)が挙げられる。

【0026】式中、 G^1 で表される SO_2 基としては、 $-SO_2-$ 基の他に、炭素数1～10の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基、炭素数3～6の置換もしくは無置換の環状アルキレン基あるいは炭素数2～10のアルケニレン基と結合した $-SO_2-$ 基が挙げられる。

【0027】式中、 G^1 で表される2価のヘテロ環基としては、無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、ヘテロ環基で置換されたもの、ベンゾ縮合またはナフト縮合されたもの(例えば、2,3-テトラゾールジイル基、1,3-トリアゾールジイル基、1,2-イミダゾールジイル基、3,5-オキサジアゾールジイル基、2,4-チアゾールジイル基、1,5-ベンゾイミダゾールジイル基、2,5-ベンゾチアゾールジイル基、2,5-ピリジンジイル基、3-フェニル-2,5-テトラゾールジイル基、2,5-ピリジンジイル基、2,4-フランジイル基、1,3-ピペリジンジイル基、2,4-モルホリンジイル基)が挙げられる。

【0028】上記式中、 G^1 で表されるアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 SO

基または2価のヘテロ環基は置換基を有していてもよい。採りうる置換基について以下に説明するが、本明細書では以下に説明する置換基を「置換基Y」と称する。置換基としては、例えばハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、tert-ブチル基）、アルケニル基（例えばアリル基、2-ブテニル基）、アルキニル基（例えばプロパルギル基）、アラルキル基（例えばベンジル基）、アリール基（例えばフェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル基）、ヘテロ環基（例えばピリジル基、フリル基、イミダゾリル基、ピペリジニル基、モルホリル基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシエトキシ基）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基、2-ナフチルオキシ基）、アミノ基（例えば無置換アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、エチルアミノ基、アニリノ基）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基）、ウレイド基（例えば無置換ウレイド基、N-メチルウレイド基）、ウレタン基（例えばメトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基）、スルホニルアミノ基（例えばメチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基）、スルファモイル基（例えば無置換スルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基）、カルバモイル基（例えば無置換カルバモイル基、N、N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基）、スルホニル基（例えばメシル基、トシル基）、スルフィニル基（例えばメチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基）、アルキルオキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基）、アシル基（例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基）、アシルオキシ基（例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基）、リン酸アミド基（例えばN、N-ジエチルリン酸アミド基）、シアノ基、スルホ基、チオスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基、ニトロ基、アンモニオ基、ホスホニオ基、ヒドラジノ基、チアゾリノ基が挙げられる。また、置換基が2つ以上ある時はそれらは同じでも異なってもよく、置換基はさらに置換基を有していてもよい。

【0029】一般式(X-1)の好ましい例を示す。好ましい一般式(X-1)としては、G¹は炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリーレン基、無置換もしくはアルキレン基またはアリーレン基と結合された、もしくはベンゾ縮合またはナフト縮合された5~7員のヘテロ環基が挙げられる。Z¹としてはS、Seが挙げられ、Y¹としては、水素原子、ナトリウムイオン、カリ

ウムイオンが挙げられる。さらに好ましくは、G¹は、炭素数6~8の置換もしくは無置換のアリーレン基、アリーレン基と結合された、またはベンゾ縮合された5~6員のヘテロ環基であり、最も好ましくは、アリーレン基と結合された、もしくはベンゾ縮合された5~6員のヘテロ環基である。さらに好ましいZ¹はSであり、Y¹は、水素原子、ナトリウムイオンである。

【0030】一般式(X-2a)および(X-2b)について詳細に説明する。式中、Y²で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、2-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシエチル基、ジエチルアミノエチル基、n-ブトキシプロピル基、メトキシメチル基）、炭素数3~6の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）、炭素数2~10のアルケニル基（例えばアリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基）、炭素数2~10のアルキニル基（例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基）、炭素数6~12のアラルキル基（例えばベンジル基）等が挙げられる。アリール基としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基（例えばヒドロキシフェニル基、4-メチルヒドロキシフェニル基）等が挙げられる。上記Y²はさらに置換基Y等を有してもよい。

【0031】一般式(X-2a)および(X-2b)の好ましい例を示す。式中、好ましくはY²が水素原子、炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリール基であり、ZaはO、NまたはSであり、n¹が1~3である。さらに好ましくは、Y²が水素原子および炭素数1~4のアルキル基であり、ZaはNまたはSであり、n¹が2もしくは3である。

【0032】次に一般式(X-3)について詳細に説明する。式中、Y³で表される連結基としては、それぞれ炭素数1~20の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基（例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、イソプロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、3-オキサペンチレン基、2-ヒドロキシトリメチレン基）、炭素数3~18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基（例えばシクロプロピレン基、シクロペンチニレン基、シクロヘキシレン基）、炭素数2~20の置換もしくは無置換のアルケニレン基（例えばエテン基、2-ブテニレン基）、炭素数2~10のアルキニレン基（例えばエチニレン基）、炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば無置換p-フェニレン基、無置換2,5-ナフチレン基）

が挙げられ、ヘテロ環基としては、無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、およびさらにヘテロ環基が置換されたもの（例えば2, 5-ピリジンジイル基、3-フェニル-2, 5-ピリジンジイル基、1, 3-ピペリジンジイル基、2, 4-モルホリンジイル基）が挙げられる。

【0033】式中、 Y^1 で表されるアルキル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジブチルアミノエチル基、*n*-ブトキシメチル基、メトキシメチル基）、炭素数3~6の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）が挙げられ、アリール基としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基（例えば無置換フェニル基、2-メチルフェニル基）が挙げられる。ヘテロ環基としては、無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、および、さらにヘテロ環基が置換されたもの（例えばピリジル基、3-フェニルピリジル基、ピペリジル基、モルホリル基）が挙げられる。上記 Y^1 はさらに置換基 Y 等を有してもよい。

【0034】一般式(X-3)の好ましい例を示す。式中、好ましくは Y^3 は炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキレン基、または炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリーレン基であり、 Y^4 は炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリール基であり、 Z^2 はSまたはSeであり、 n^2 は1~2である。さらに好ましくは、 Y^3 は炭素数1~4のアルキレン基であり、 Y^4 は炭素数1~4のアルキル基であり、 Z^2 はSであり、 n^2 は1である。

【0035】次に一般式(X-4)について詳細に説明する。式中、 Y^5 および Y^6 で表されるアルキル基、アルケニル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジブチルアミノエチル基、*n*-ブトキシメチル基、*n*-ブトキシプロピル基、メトキシメチル基）、炭素数3~6の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）、炭素数2~10のアルケニル基（例えばアリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基）が挙げ

られる。アリール基としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基（例えば無置換フェニル基、4-メチルフェニル基）が挙げられ、ヘテロ環基としては無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、およびさらにヘテロ環基が置換されたもの（例えばピリジル基、3-フェニルピリジル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリル基）が挙げられる。上記式中、 Y^5 および Y^6 はさらに置換基 Y 等を有していてもよい。

10 【0036】一般式(X-4)の好ましい例を示す。式中、好ましくは Y^5 および Y^6 が炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリール基である。さらに好ましくは Y^5 および Y^6 が、炭素数6~8のアリール基である。

【0037】次に一般式(X-5a)および(X-5b)について詳細に説明する。式中、 E^1 で表される基としては NH_2 、 $NHCH_3$ 、 NHC_2H_5 、 $NHPh$ 、 $N(CH_3)_2$ 、 $N(Ph)_2$ 、 $NHNHC_3H_7$ 、 $NHNHPh$ 、 OC_4H_9 、 OPh 、 SC_2H_5 等が挙げられ、 E^2 としては、 NH 、 NCH_3 、 NC_2H_5 、 NPh 、 $NHNC_3H_7$ 、 $NHNPh$ 等が挙げられる。なお、本明細書において「Ph」はフェニル基を表す。一般式(X-5a)および(X-5b)中、 Y^7 、 Y^8 および Y^9 で表されるアルキル基、アルケニル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖または、分岐のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジブチルアミノエチル基、*n*-ブトキシメチル基、*n*-ブトキシプロピル基、メトキシメチル基）、炭素数3~6の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）、炭素数2~10のアルケニル基（例えば、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基）が挙げられる。アリール基としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基（例えば、無置換フェニル基、4-メチルフェニル基）が挙げられ、ヘテロ環基としては無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、およびさらにヘテロ環基が置換されたもの、（例えば、ピリジル基、3-フェニルピリジル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリル基）が挙げられる。 Y^7 、 Y^8 および Y^9 はさらに置換基 Y 等を有していてもよい。

40 【0038】一般式(X-5a)および(X-5b)の好ましい例を示す。式中、好ましくは E^1 はアルキル置換もしくは無置換のアミノ基またはアルコキシ基であり、 E^2 はアルキル置換もしくは無置換のアミノ連結基であり、 Y^7 、 Y^8 および Y^9 は炭素数1~6の置換もし

くは無置換のアルキル基、または炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリーレン基であり、 Z^3 はSまたはSeである。さらに好ましくは、 E^1 はアルキル置換もしくは無置換のアミノ基であり、 E^2 はアルキル置換もしくは無置換のアミノ連結基であり、 Y^7 、 Y^8 および Y^9 は炭素数1～4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、 Z^3 はSである。

【0039】次に一般式(X-6a)および(X-6b)について詳細に説明する。式中、 G^2 およびJで表される基としては $COOCH_3$ 、 $COOC_3H_7$ 、 $COOC_6H_{13}$ 、 $COOPh$ 、 SO_2CH_3 、 $SO_2C_4H_9$ 、 COC_2H_5 、 $COPh$ 、 $SOCH_3$ 、 $SOPh$ 、 CN 、 CH_3O 、 NO_2 等が挙げられる。式中、 Y^{11} で表される連結基としては、それぞれ炭素数1～20の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基(例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、3-オキサペンチレン基、2-ヒドロキシトリメチレン基)、炭素数3～18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基(例えばシクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基)、炭素数2～20の置換もしくは無置換のアルケニレン基(例えばエテン基、2-ブテニレン基)、炭素数2～10のアルキニレン基(例えばエチニレン基)、炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリーレン基(例えば無置換p-フェニレン基、無置換2,5-ナフチレン基)が挙げられる。式中、 Y^{11} で表される2価のヘテロ環基としては、無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、またはさらにヘテロ環基が置換されたもの、(例えば2,5-ピリジンジイル基、3-フェニル-2,5-ピリジンジイル基、2,4-フランジイル基、1,3-ピペリジンジイル基、2,4-モルホリンジイル基)が挙げられる。式中、 Y^{11} はさらに置換基Y等を有していてもよい。

【0040】一般式(X-6a)および(X-6b)の好ましい例を示す。式中、好ましくは G^2 およびJが炭素数2～6のカルボン酸エステル類およびカルボニル類であり、 Y^{11} が炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキレン基または炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリーレン基である。さらに好ましくは、 G^2 およびJが炭素数2～4のカルボン酸エステル類であり、 Y^{11} が炭素数1～4の置換もしくは無置換のアルキレン基または炭素数6～8の置換もしくは無置換のアリーレン基である。

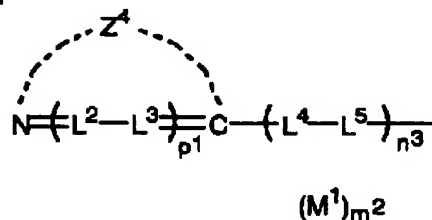
【0041】Xで表されるハロゲン化銀吸着基の一般式は、好ましい順に(X-1)、(X-2a)、(X-2b)、(X-3)、(X-5a)、(X-5b)、(X-4)、(X-6a)、(X-6b)である。

【0042】次に、一般式(1)中、Xで表される光吸収基について詳細に説明する。一般式(1)中、Xで表される光吸収基としては以下の一般式で表される基が挙

げられる。

【0043】一般式(X-7)

【化7】



10 【0044】式中、 Z^4 は5または6員の含窒素ヘテロ環を形成するために必要な原子群を表し、 L^2 、 L^3 、 L^4 および L^5 はメチン基を表す。 p^1 は0または1を表し、 n^3 は0～3を表す。 M^1 は電荷均衡対イオンを表し、 m^2 は分子の電荷を中和するために必要な0～10の数を表す。

【0045】式中、 Z^4 で表される5または6員の含窒素ヘテロ環としては、チアゾリジン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、セリナゾリン核、セリナゾール核、ベンゾセリナゾール核、3,3-ジアルキルインドレニン核(例えば、3,3-ジメチルインドレニン核)、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核、イミダゾ[4,5-b]キノキサリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核等が挙げられる。 Z^4 で表される5または6員の含窒素ヘテロ環は前述の置換基Yを有していてもよい。

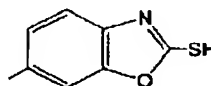
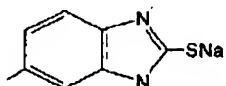
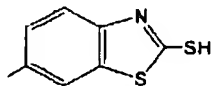
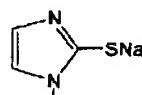
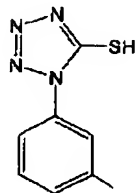
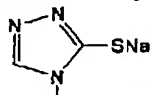
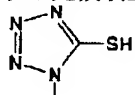
30 【0046】式中、 L^2 、 L^3 、 L^4 および L^5 は各々独立したメチン基を表す。 L^2 、 L^3 、 L^4 および L^5 で表されるメチン基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば、置換もしくは無置換の炭素数1～15のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、2-カルボキシエチル基)、置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基(例えばフェニル基、o-カルボキシフェニル基)、置換もしくは無置換の炭素数3～20のヘテロ環基(例えばN,N-ジエチルバルビツール酸基)、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子)、炭素数1～15のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基)、炭素数1～15のアルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基)、炭素数6～20のアリーレンチオ基(例えばフェニルチオ基)、炭素数0～15のアミノ基(例えばN,N-ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N-メチルピペラジン基)等が挙げられる。また、他のメチン基と環を形成してもよい。あるいは、その他の部分と環を形成することもできる。

50 【0047】式中、 M^1 は光吸収基のイオン電荷を中性にするために必要に応じて、陽イオン又は陰イオンの存

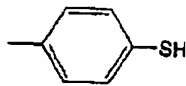
在を示すために式の中に含まれている。典型的な陽イオンとしては水素イオン (H^+)、アルカリ金属イオン

(例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン)等の無機陽イオン、アンモニウムイオン(例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン)等の有機陽イオンが挙げられる。陰イオンも無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン(例えば、フッ素イオン、塩素イオン、沃素イオン)、置換アリアルスルホン酸イオン

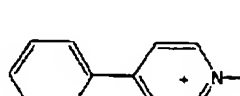
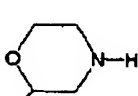
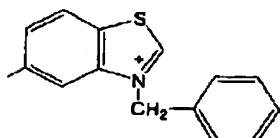
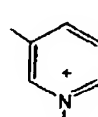
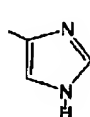
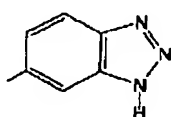
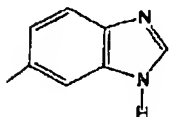
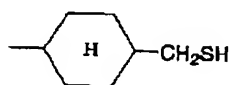
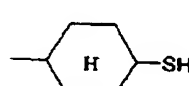
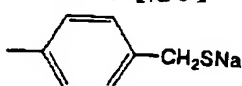
(例えば、p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン)、アリアルジスルホン酸イオン(例えば、1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えば、メチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマーまたは逆電荷を有する光吸収基を用いてもよい。*20



【0051】



※ ※ 【化9】



【0052】

【化10】

* 本明細書では、例えばスルホ基を SO_3^- 、カルボキシ基を CO_2^- と表記しているが、対イオンが水素イオンである時は各々 SO_3H 、 CO_2H と表記することができる。式中、 m^2 は電荷を均衡させるために必要な数を表し、分子内で塩を形成する場合は0である。

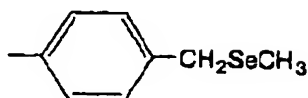
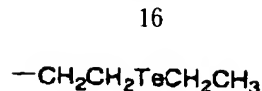
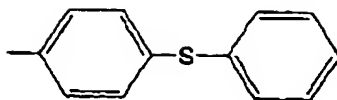
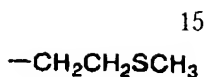
【0048】一般式 (X-7) の好ましい例を示す。好ましい一般式 (X-7) としては、 Z^4 がベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾイミダゾール核またはキノリン核であり、 L^2 、 L^3 、 L^4 および L^5 が無置換のメチン基であり、 p^1 が0であり、 n^3 が1もしくは2である。さらに好ましくは、 Z^4 がベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核であり、 n^3 が1である。特に好ましい Z^4 はベンゾチアゾール核である。

【0049】一般式 (1) 中、好ましい k は0もしくは1であり、さらに好ましくは1である。以下に一般式 (1) のXの具体例を挙げるが、本発明において採用することができるXはこれらに限定されるものではない。

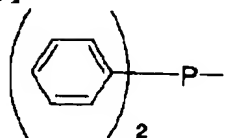
【0050】

【化8】

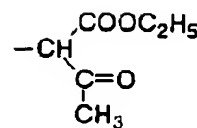
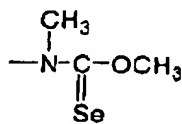
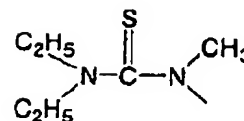
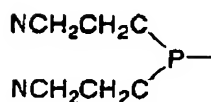
(9)



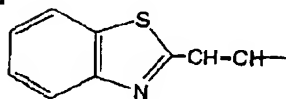
【0053】



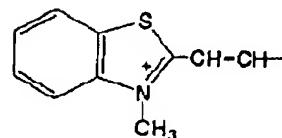
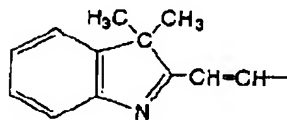
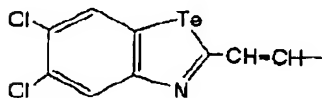
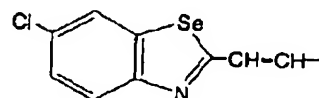
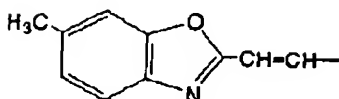
10 【化11】



【0054】

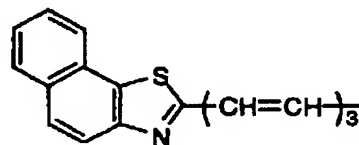
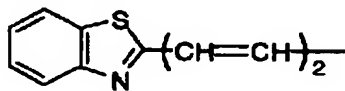
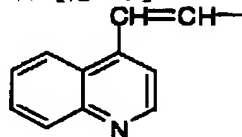
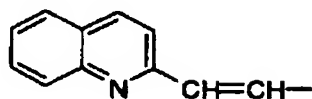


※ ※ 【化12】



【0055】

★ ★ 【化13】



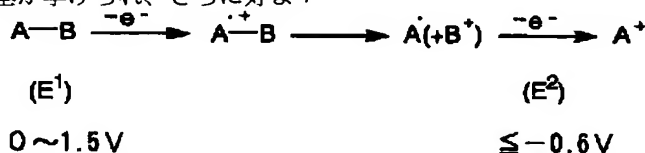
【0056】次に一般式(1)中、Lで表される連結基について詳細に説明する。一般式(1)中、Lで表される連結基としては、それぞれ炭素数1~20の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、3-オキサペンチレン基、2-ヒドロキシトリメチレン基)、炭素

数3~18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基(例えば、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基)、炭素数2~20の置換もしくは無置換のアルケニレン基(例えば、エテン基、2-ブテニレン基)、炭素数2~10のアルキニレン基(例えば、エチニレン基)、炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリーレン基(例えば、無置換p-フェニレン

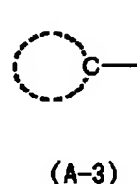
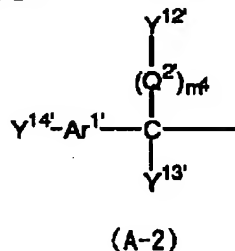
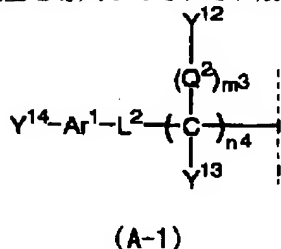
17

基、無置換2, 5-ナフチレン基)、ヘテロ環連結基(例えば、2, 6-ピリジンジイル基)、カルボニル基、チオカルボニル基、イミド基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、エステル基、チオエステル基、アミド基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、ウレイド基、チオウレイド基、チオスルホニル基等が挙げられる。また、これらの連結基が、互いに連結して新たに連結基を形成してもよい。Lはさらに前述の置換基Y等を有していてもよい。

【0057】好ましい連結基Lとしては、炭素数1~10の無置換のアルキレン基とアミノ基、アミド基、チオエーテル基、ウレイド基またはスルホニル基と連結した炭素数1~10のアルキレン基が挙げられ、さらに好ま*



【0060】Aは電子供与基であるので、いずれの構造のものでも芳香族基上の置換基はAが電子過多である状態にるように選定するのが好ましい。例えば、芳香環が電子過多でない場合は、電子供与性基を導入し、逆にアントラセンのように非常に電子過多となっているような場合は、電子吸引性基を導入してそれぞれ酸化電位を※



【0062】一般式(A-1)および(A-2)中、Y¹²、Y^{12'}、Y¹³およびY^{13'}は各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基、アルキレン基およびアリーレン基を表し、Y¹⁴およびY^{14'}は各々独立にアルキル基、COOH、ハロゲン原子、N(Y¹⁵)₂、OY¹⁵、SY¹⁵、CHO、COY¹⁵、COOY¹⁵、CONHY¹⁵、CON(Y¹⁵)₂、SO₃Y¹⁵、SO₂NHY¹⁵、SO₂NY¹⁵、SO₂Y¹⁵、SOY¹⁵、CSY¹⁵を表す。Ar¹およびAr^{1'}は各々独立にアリール基、ヘテロ環基を表す。Y¹²とY¹³、Y^{12'}とAr¹、Y¹²とY^{13'}、およびY^{12'}とAr^{1'}はそれぞれ結合して環を形成していてもよい。Q²およびQ^{2'}は各々独立にO、S、Se、Teを表し、m³およびm⁴は各々独立に0もしくは1を表し、n⁴は1~3を表す。L²はN-R、N-Ar、O、S、Seを表し、5~7員のヘテロ環もしくは不飽和環を有するものであってもよい。Y¹⁵は水素原子、アルキル基およびアリーレン基を表す。一般式(A-3)の環状構造は、置換もしくは無

18

*しくは炭素数1~6の無置換のアルキレン基とアミノ基、アミド基またはチオエーテル基と連結した炭素数1~6のアルキレン基が挙げられる。一般式(1)中、好ましいmは0もしくは1であり、さらに好ましくは1である。

【0058】次に電子供与基Aについて詳細に説明する。A-B部が酸化およびフラグメント化を受けて電子を発生してラジカルA'が生成し、さらにラジカルA'が酸化を受けて電子を発生させ、高感度化する反応過程を以下に示す。

【0059】

【化14】

※調節するのが好ましい。好ましい、A基は次の一般式を有するものである。

一般式(A-1)、(A-2)、(A-3)

【0061】

【化15】

置換の5~7員環の不飽和環またはヘテロ環基を表す。

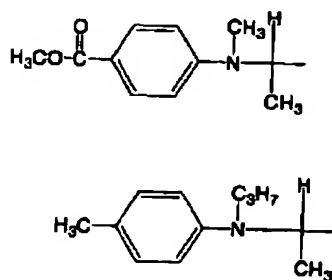
【0063】一般式(A-1)、(A-2)および(A-3)について詳細に説明する。式中、Y¹²、Y^{12'}、Y¹³およびY^{13'}で表されるアルキル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、2-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジブチルアミノエチル基、n-ブトキシメチル基、メトキシメチル基)、炭素数3~6の置換もしくは無置換の環状アルキル基(例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)が挙げられ、アリール基としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基(例えば無置換フェニル基、2-メチルフェニル基)が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖、

または分岐のアルキレン基（例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、メトキシエチレン基）が挙げられ、アリーレン基としては炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば無置換フェニレン基、2-メチルフェニレン基、ナフチレン基）が挙げられる。

【0064】一般式（A-1）および（A-2）中、 Y^{14} および $Y^{14'}$ で表される基としては、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基、*n*-ブトキシメチル基）、COOH基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子）、OH、N(CH₃)₂、NPh₂、OCH₃、OPh、SCH₃、SPh、CHO、COCH₃、COPh、COOC₄H₉、COOCH₃、CONHC₂H₅、CON(CH₃)₂、SO₃CH₃、SO₃C₃H₇、SO₂NHCH₃、SO₂N(CH₃)₂、SO₂C₂H₅、SOCH₃、CSPh、CSCH₃が挙げられる。一般式（A-1）および（A-2）で表されるAr¹およびAr^{1'}としては、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基（例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、ナフチル基）、置換もしくは無置換のヘテロ環基（例えば、ピリジル基、3-フェニルピリジル基、ピペリジル基、モルホルル基）が挙げられる。

【0065】一般式（A-1）および（A-2）で表されるL²としては、NH、NCH₃、NC₄H₉、NC₃H₇（i）、NPh、NPh-CH₃、O、S、Se、Teが挙げられる。一般式（A-3）の環状構造としては、不飽和の5～7員環、ヘテロ環（例えば、フリル基、ピペリジル基、モルホルル基）が挙げられる。一般式（A-1）および（A-2）中のY¹²、Y¹³、Y¹⁴、Ar¹、L²、Y^{12'}、Y^{13'}、Y^{14'}、Ar^{1'}および一般式（A-3）中の環状構造上には前述の置換基Y等をさらに有してもよい。

【0066】一般式（A-1）、（A-2）および（A*



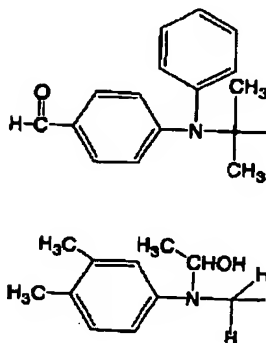
【0069】

*-3)の好ましい例を示す。一般式（A-1）および（A-2）中、好ましくはY¹²、Y^{12'}、Y¹³およびY^{13'}が各々独立に炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、アルキレン基、または炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、Y¹⁴およびY^{14'}が炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～4のアルキル基でモノ置換またはジ置換されたアミノ基、カルボン酸、ハロゲンまたは炭素数1～4のカルボン酸エステルであり、Ar¹およびAr^{1'}が炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、Q²およびQ^{2'}がO、SまたはSeであり、m³およびm⁴が0もしくは1であり、n⁴が1～3であり、L²が炭素数0～3のアルキル置換されたアミノ基である。一般式（A-3）で表される環状構造は、5～7員のヘテロ環であることが好ましい。

【0067】一般式（A-1）および（A-2）中、さらに好ましくは、Y¹²、Y^{12'}、Y¹³およびY^{13'}が各々独立に炭素数1～4の置換もしくは無置換のアルキル基またはアルキレン基であり、Y¹⁴およびY^{14'}が炭素数1～4の無置換のアルキル基、炭素数1～4のモノアミノ置換もしくはジアミノ置換されたアルキル基であり、Ar¹およびAr^{1'}が炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、Q²およびQ^{2'}がOまたはSであり、m³およびm⁴が0であり、n⁴が1であり、L²が炭素数0～3のアルキル置換されたアミノ基である。一般式（A-3）で表される環状構造は、5～6員のヘテロ環であることがさらに好ましい。一般式（1）のAがXまたはLと結合する部分は、Xが一般式（A-1）および（A-2）で表される場合はY¹²、Y¹³、Ar¹、Y^{12'}、Y^{13'}、またはAr^{1'}の中から選択される。以下に一般式（1）のAの具体例を挙げるが、本発明で採用することができるAはこれらの具体例に限定されるものではない。

【0068】

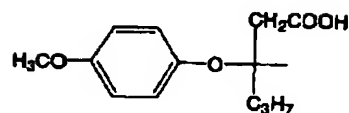
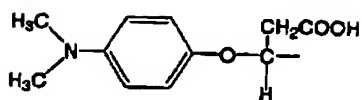
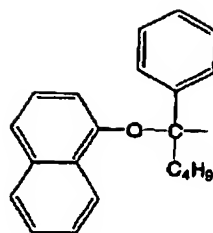
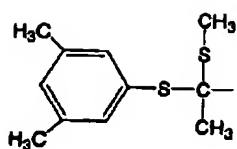
【化16】



【化17】

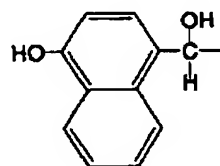
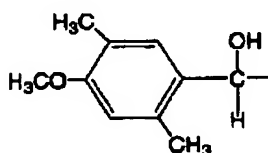
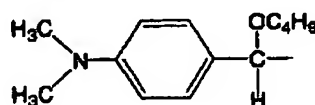
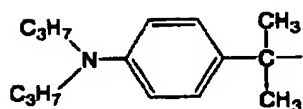
21

22



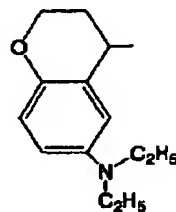
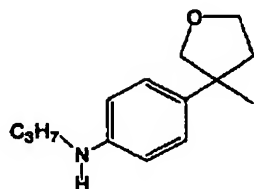
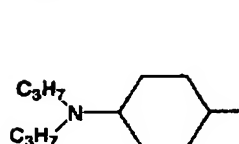
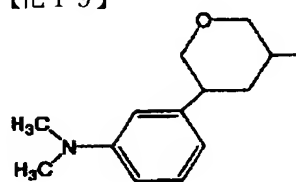
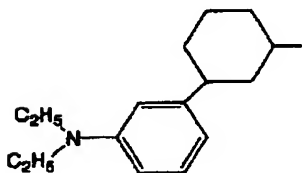
【0070】

* * 【化18】



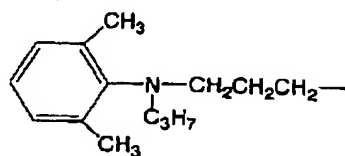
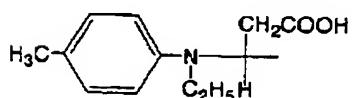
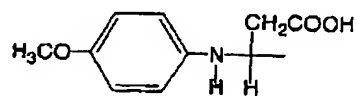
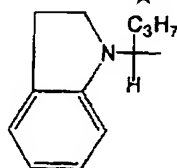
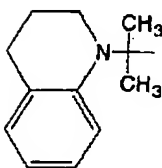
【0071】

※ ※ 【化19】



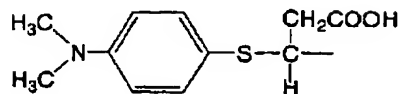
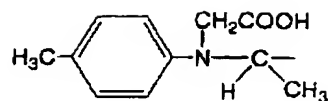
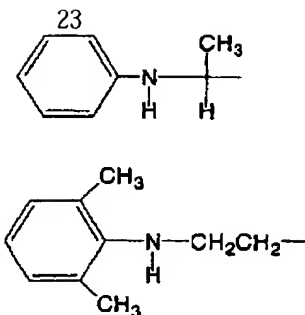
【0072】

★ ★ 【化20】



【0073】

【化21】



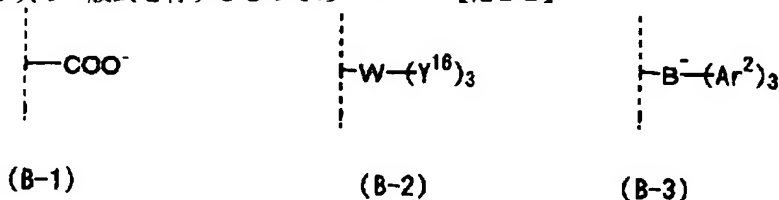
【0074】次に一般式(1)のBについて詳細に説明 10*る。

する。Bが水素原子の場合は酸化後、分子内塩基によっ
て脱プロトンされてラジカルA'を生成する。好まし
い、Bは水素原子および次の一般式を有するものであ

一般式(B-1)、(B-2)、(B-3)

【0075】

【化22】



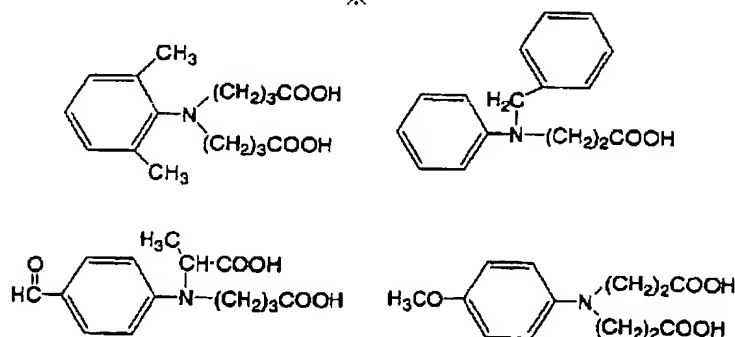
【0076】一般式(B-1)、(B-2)および(B-3)中、WはSi、SnまたはGeを表し、Y¹⁶は各々独立してアルキル基を表し、Ar²は各々独立してアリール基を表す。一般式(B-2)および(B-3)は吸着基Xと結合させることができる。一般式(B-1)、(B-2)および(B-3)について詳細に説明する。式中、Y¹⁶で表されるアルキル基としては、炭素数1~6の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、2-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシエチル基、n-ブトキシエチル基、メトキシメチル基)、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基(例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基)が挙げられる。一般式(B-1)、(B-2)および(B-3)中のY¹⁶およびAr²は前述の置換基Y等をさらに有していてもよい。

※

20※【0077】一般式(B-1)、(B-2)および(B-3)の好ましい例を以下に示す。一般式(B-2)および(B-3)中、好ましくは、Y¹⁶が炭素数1~4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、Ar²が炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリール基であり、WはSiまたはSnである。一般式(B-2)および(B-3)中、さらに好ましくは、Y¹⁶が炭素数1~3の置換もしくは無置換のアルキル基であり、Ar²が炭素数6~8の置換もしくは無置換のアリール基であり、WはSiである。一般式(B-1)、(B-2)および(B-3)中、最も好ましいのは、(B-1)のCOO⁻および(B-2)におけるSi-(Y¹⁶)₃である。一般式(1)中、好ましいnは1である。以下に一般式(1)中のA-Bの具体例を挙げるが、本発明において採用することができるA-Bはこれらに限定されるものではない。

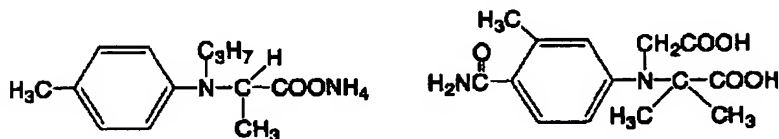
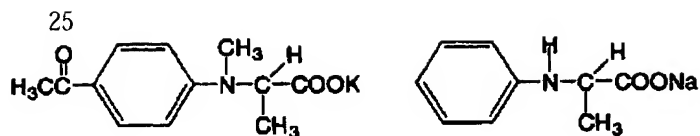
【0078】

【化23】

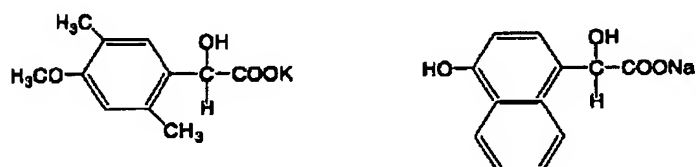
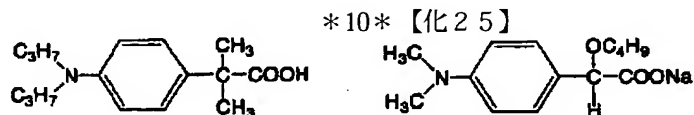


【0079】

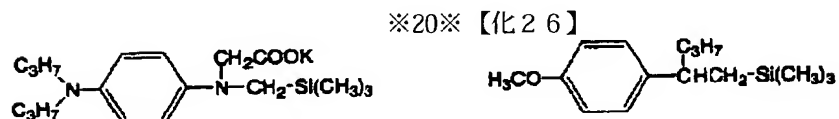
【化24】



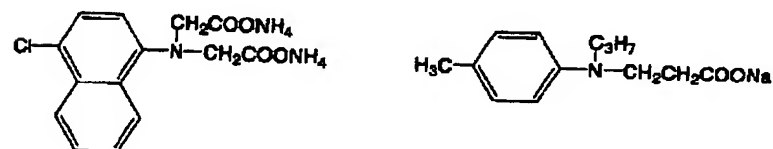
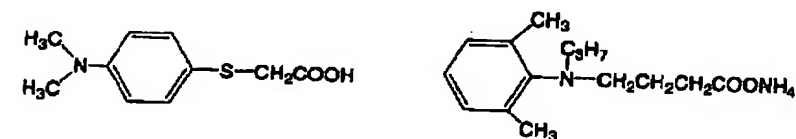
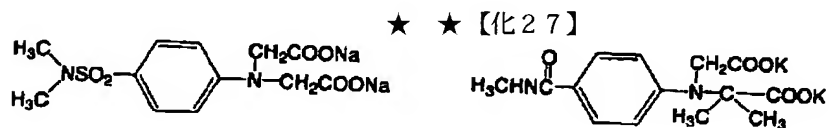
【0080】



【0081】



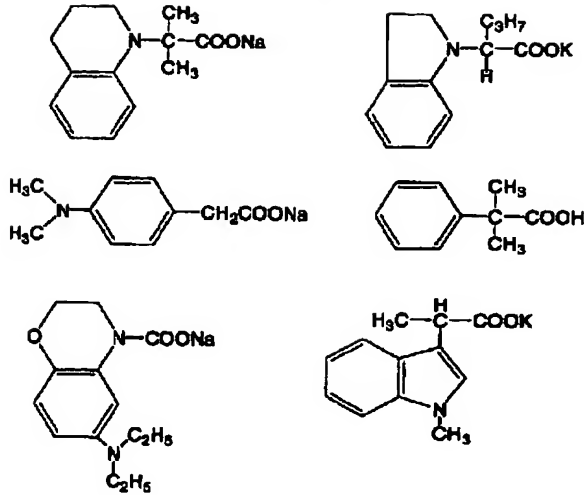
【0082】



【0083】

【化28】

27



【0084】上記A-Bの電荷バランスに必要な対イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ジイソプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、およびテトラメチルグアニジニウムイオンが挙げられる。

【0085】A-Bの好ましい酸化電位は0～1.5Vであり、より好ましくは0～1.0Vであり、さらに好ましくは0.3～1.0Vの範囲である。結合開裂反応から生じるラジカルA' (E₂)の好ましい酸化電位は

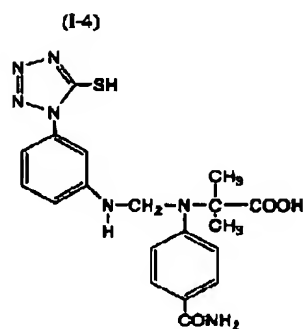
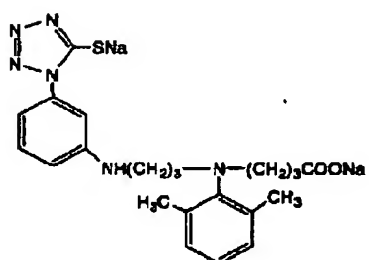
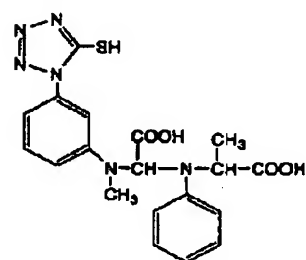
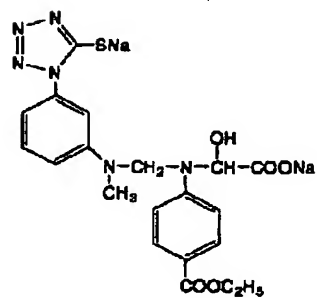
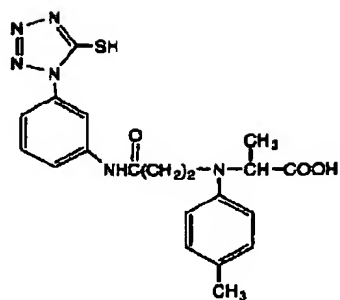
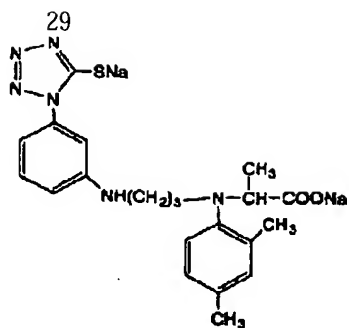
28

－0.6～－2.5Vであり、より好ましくは－0.9～－2Vであり、さらに好ましくは－0.9～－1.6Vの範囲である。

【0086】酸化電位の測定法は以下の通りである。E¹はサイクリックボルタンメトリー法で行うことができる。電子供与体Aをアセトニトリル/0.1M過塩素酸リチウムを含有する水80%/20%(容量%)の溶液に溶解させる。ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、飽和カロメル電極(SCE)を参照電極に用いる。25℃で、0.1V/秒の電位走査速度で測定する。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対SCEをとる。これらA-B化合物のE¹値は欧州特許第93,731A1号公報に記載されている。ラジカルの酸化電位測定は過度的な電気化学およびパルス放射線分解法によって行われる。これらはJ. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 132、同1974, 96, 1287、同1974, 96, 1295で報告されている。以下に一般式(1)で表される化合物の具体例を記すが、本発明に用いられる化合物はこれらに限定されるものではない。

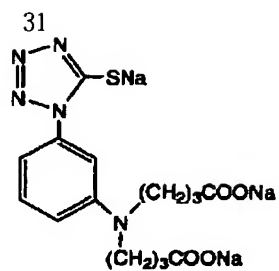
【0087】

【化29】

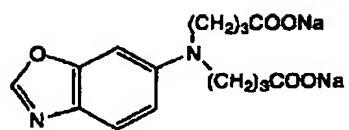


【0088】

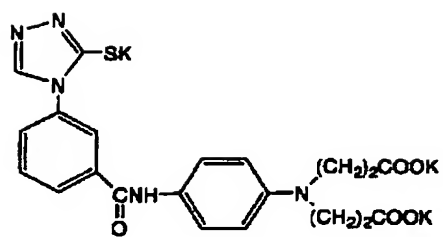
【化30】



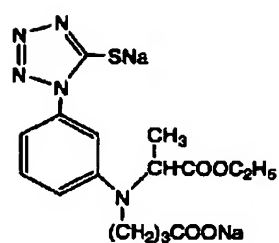
(I-7)



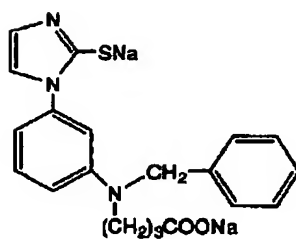
(I-8)



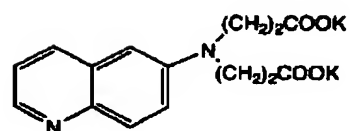
(I-9)



(I-10)



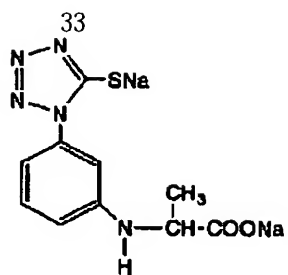
(I-11)



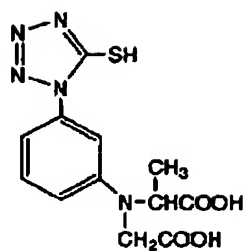
(I-12)

【0089】

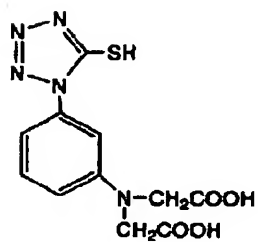
【化31】



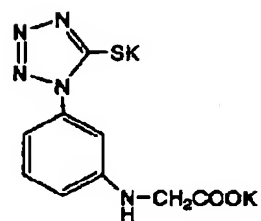
(I-13)



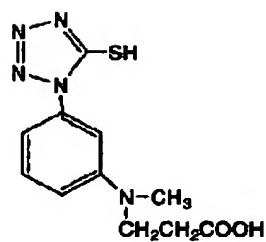
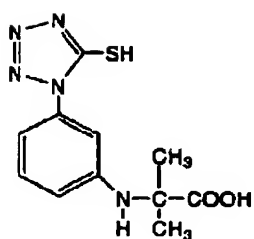
(I-14)



(I-15)



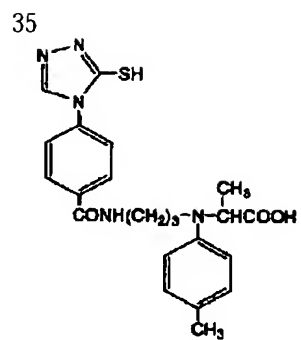
(I-16)



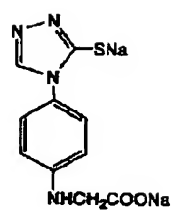
(I-18)

【0090】

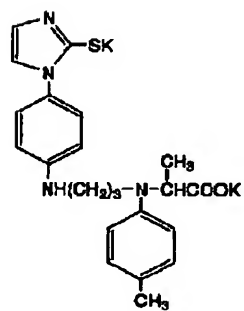
【化32】



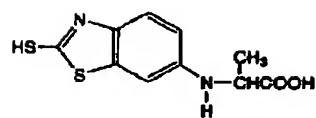
(I-19)



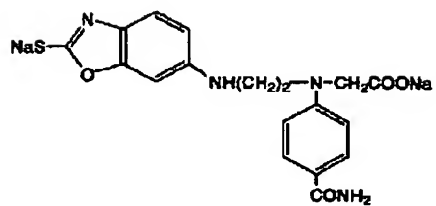
(I-20)



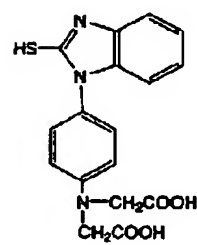
(I-21)



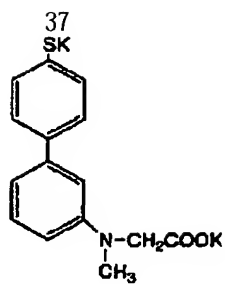
(I-22)



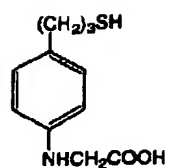
(I-23)



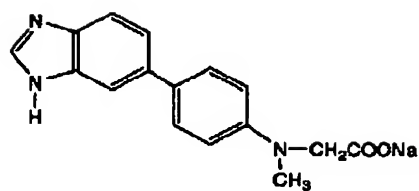
(I-24)



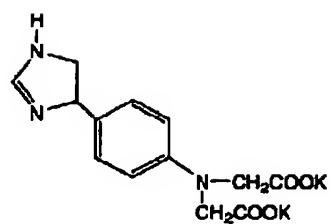
(I-25)



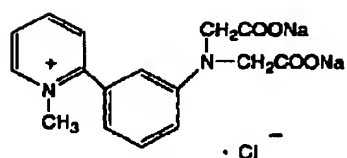
(I-26)



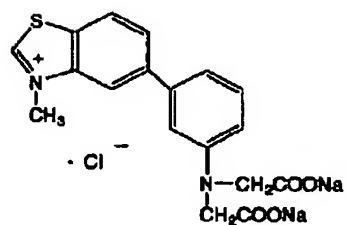
(I-27)



(I-28)

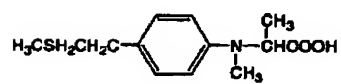


(I-29)

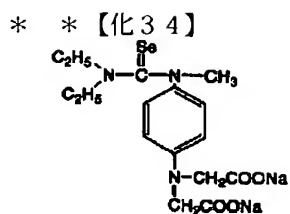


(I-30)

【0092】



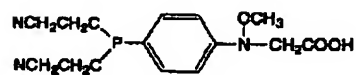
(I-31)



(I-32)



(I-33)

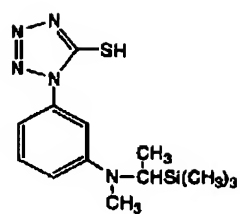


(I-34)

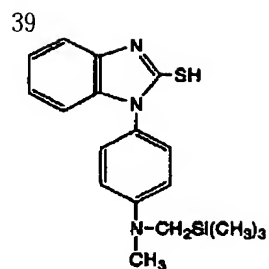
【0093】

【化 3 5】

(21)

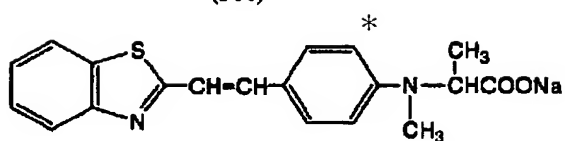


(I-35)

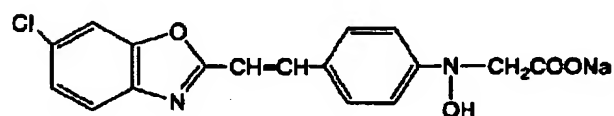


(I-36)

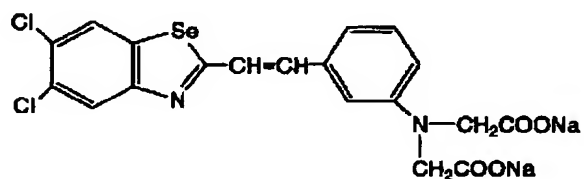
* 【0094】
【化36】



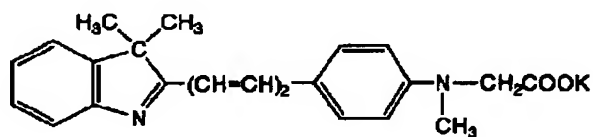
(I-37)



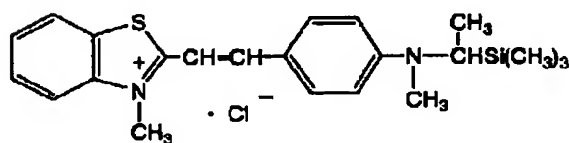
(I-38)



(I-39)



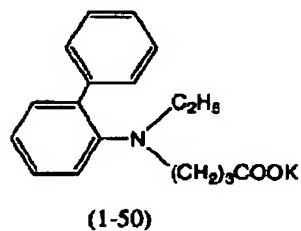
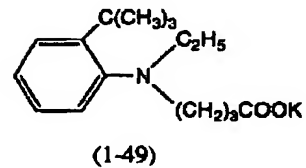
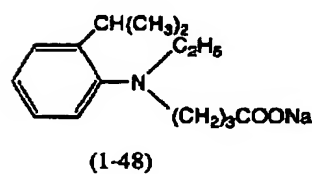
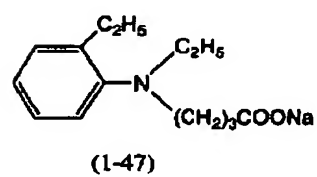
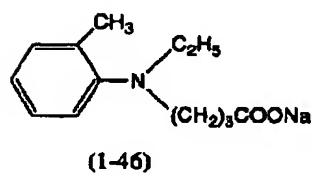
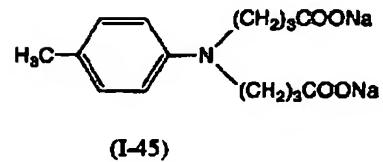
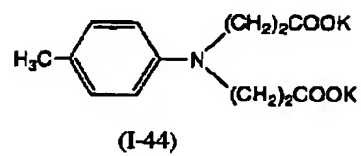
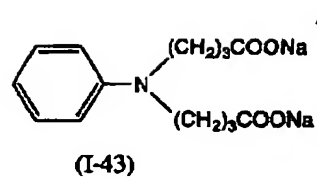
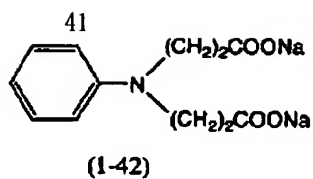
(I-40)

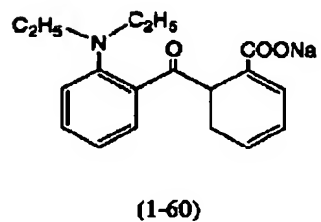
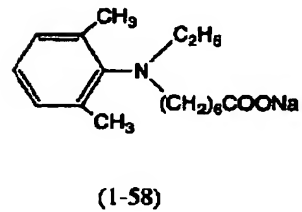
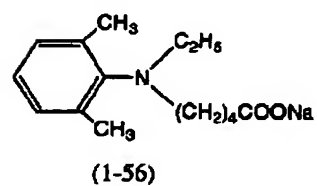
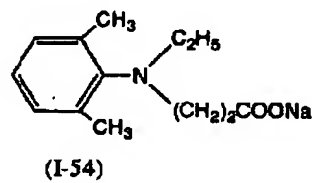
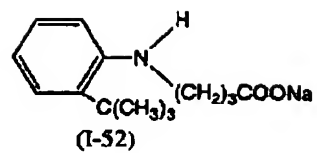
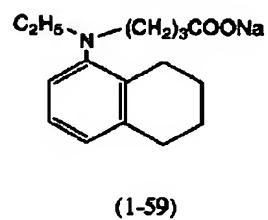
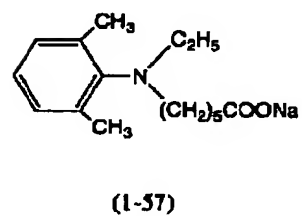
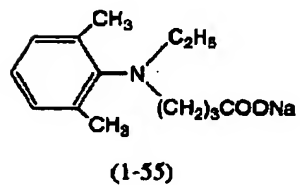
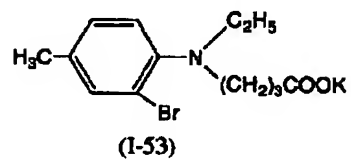
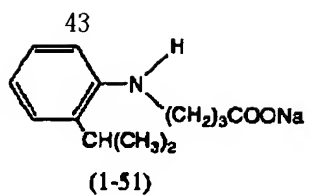


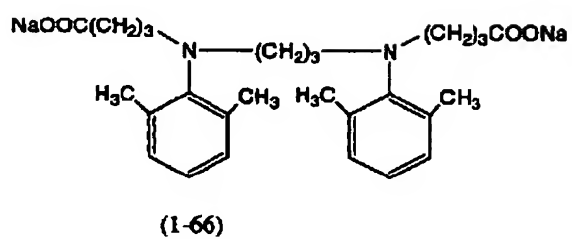
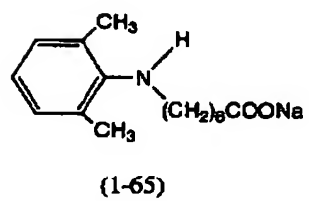
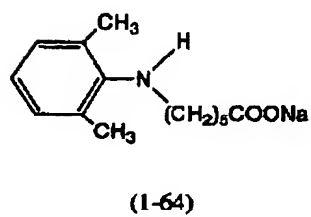
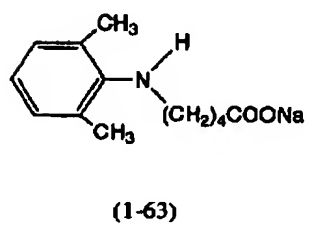
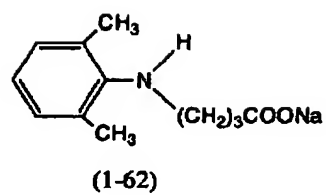
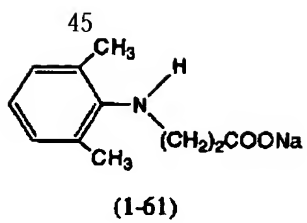
(I-41)

【0095】

【化37】

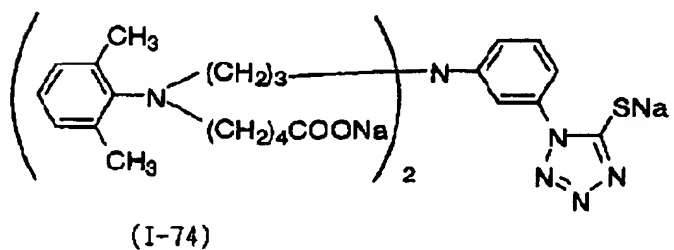
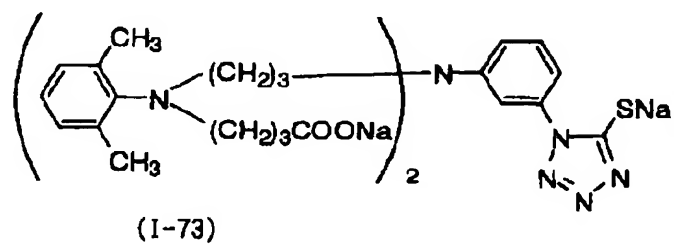
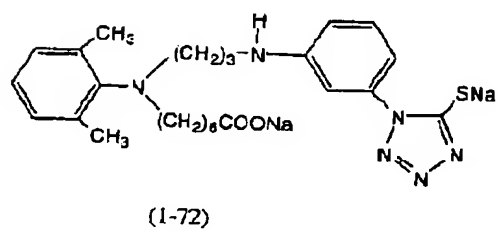
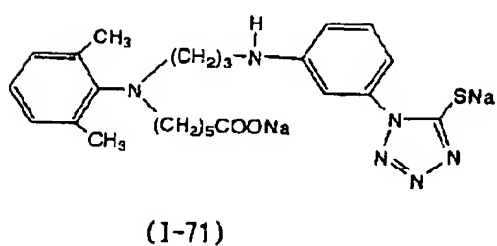
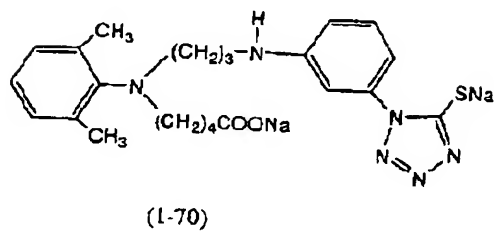
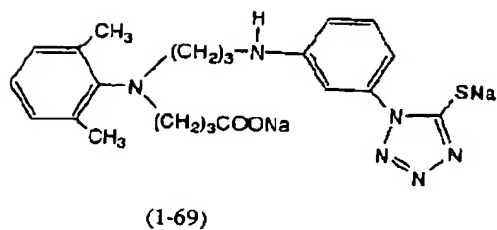
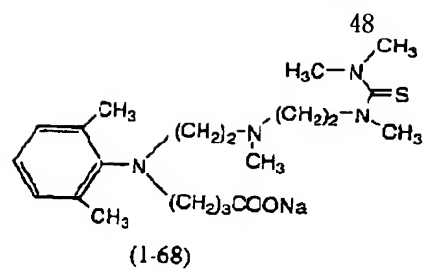
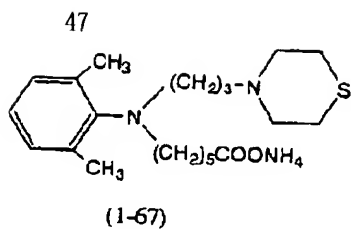


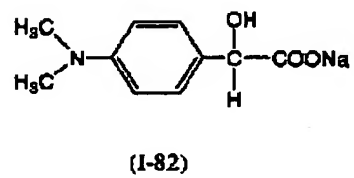
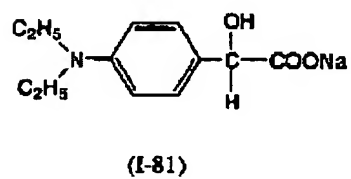
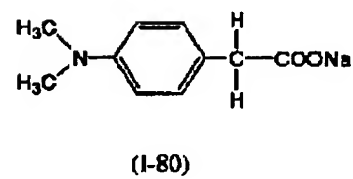
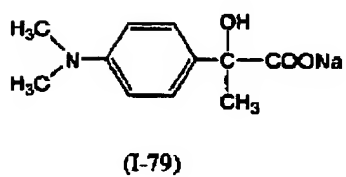
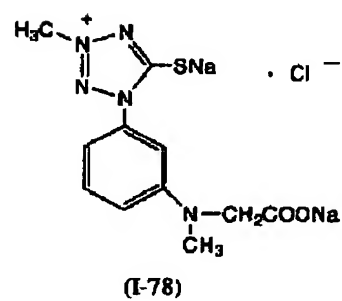
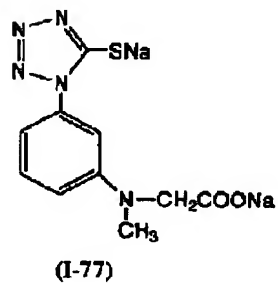
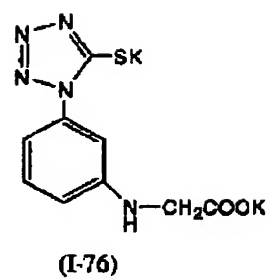
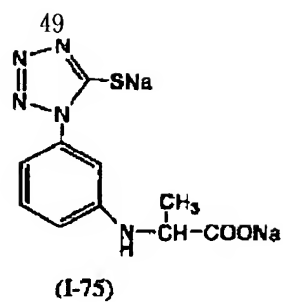




【0098】

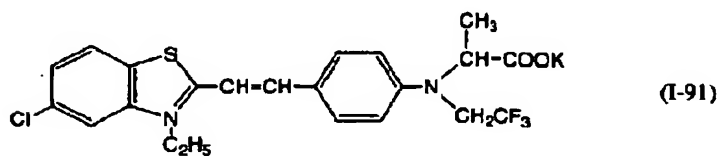
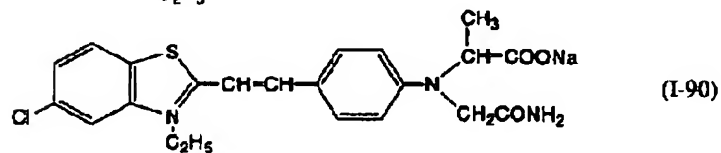
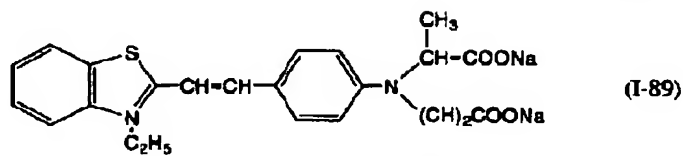
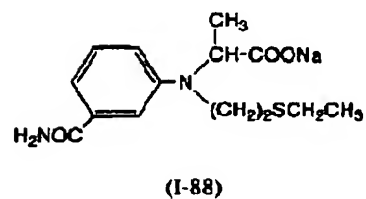
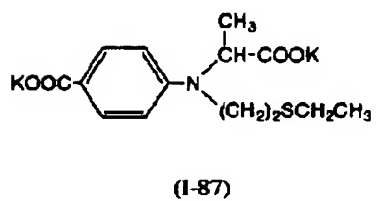
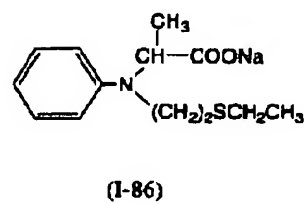
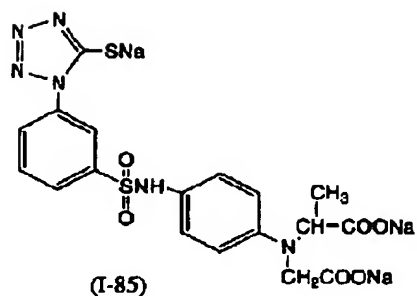
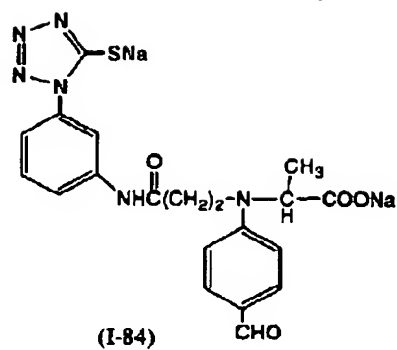
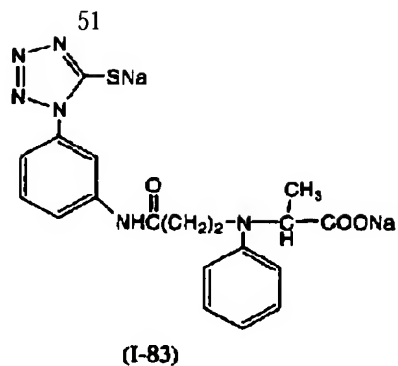
【化40】

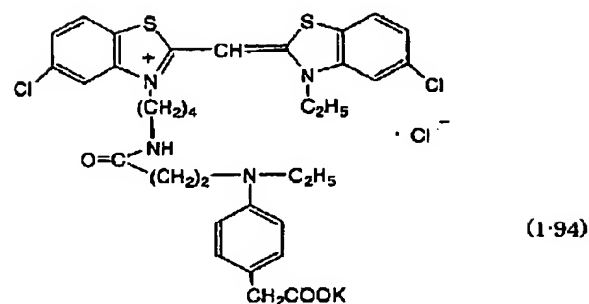
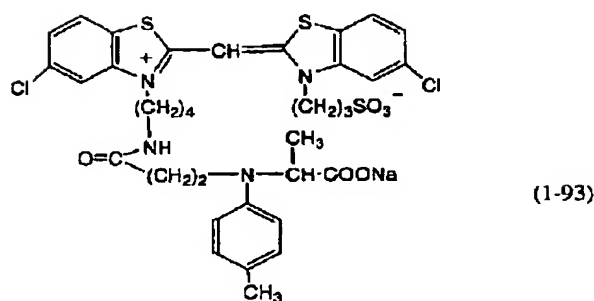
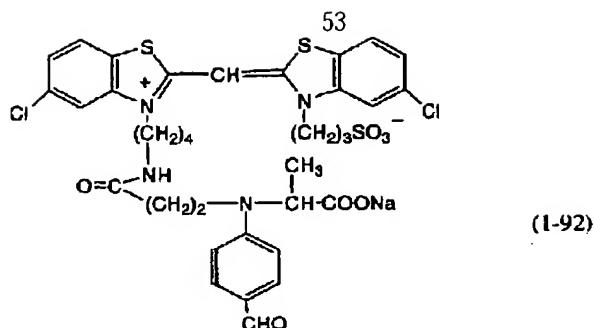




【0100】

【化42】





【0102】一般式(1)で表される化合物の合成法としては、米国特許5,747,235号明細書、同5,747,235号明細書、欧州特許公開786,692A1号公報、同893,731A1号公報、同893,732A1号公報、国際公開WO99/05570号公報等に記載の方法、あるいはそれに準じた方法で容易に合成することができる。

【0103】本発明の熱現像感光材料を製造する際に、一般式(1)で表される化合物は、塗布用の乳剤調製工程や熱現像感光材料の製造工程中のいかなる段階で使用してもよい。例えば、粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などに用いることができる。またこれらの工程において、複数回に分けて添加することもできる。一般式(1)で表される化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pHを高くした方が溶解度が上がる化合物については、pHを高くして溶解してもよい。逆に、水に溶解する場合、pHを低くした方が溶解度が上がる化合物については、pHを低くして溶解してもよい。

【0104】一般式(1)で表される化合物は、画像形成層(乳剤層)中に使用するのが好ましいが、画像形成層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。一般式(1)で表される化合物の添加時期は増感色素添加の前後を問わず、各々好ましくはハロゲン化銀1mol当り、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-1}$ mol、さらに好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-1}$ molの割合でハロゲン化銀を含有する画像形成層に含有する。

【0105】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子である。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0106】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いることが好ましい。また、特開平11-119374号公報の段落番号[0217]~[0224]に記載されている方法、特願平11-98708号明細書、同11-84182号明細書記載の方法も好ましい。

【0107】感光性ハロゲン化銀粒子のサイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さい方が好ましく、具体的には $0.20 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.02 \mu\text{m} \sim 0.12 \mu\text{m}$ がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積(平板粒子の場合は主平面の投影面積)と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0108】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が低い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好

ましい。ミラー指数 {100} 面の比率は増感色素の吸着における {111} 面と {100} 面との吸着依存性を利用した T. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985 年) に記載の方法により求めることができる。

【0109】本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子を用いることが好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノ Fe 錯体を用いることが好ましい。

【0110】六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ(n-ブチル)アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0111】六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0112】六シアノ金属錯体の添加量は、銀 1 モル当たり 1×10^{-5} モル～ 1×10^{-2} モルが好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル～ 1×10^{-3} モルである。

【0113】六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0114】尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 96 質量%を添加した後から開始してもよく、98 質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99 質量%添加した後が特に好ましい。

【0115】これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。こ

の六シアノ鉄 (I) の銀塩は、AgI よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能になる。

【0116】感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第 1～18 族までを示す）の第 8 族～第 10 族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第 8 族～第 10 族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は 1 種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を 2 種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀 1 モルに対し 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-3} モルの範囲である。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平 7-225449 号公報、特開平 11-65021 号公報段落番号 [0018]～[0024]、特開平 11-119374 号公報段落番号 [0227]～[0240] に記載されている。

【0117】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有させることのできる金属原子（例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については、特開平 11-84574 号公報段落番号 [0046]～[0050]、特開平 11-65021 号公報段落番号 [0025]～[0031]、特開平 11-119374 号公報段落番号 [0242]～[0250] に記載されている。

【0118】本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有させるゼラチンとしては、種々のゼラチンを使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500～60,000 の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【0119】本発明では増感色素を用いることができる。増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有するものを有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平 11-65021 号公報の段落番号 [0103]～[0109]、特開平 10-186572 号公報一般式 (I) で表される化合物、特開平 11-119374 号公報の一般式 (I) で表される色素及び段落番号 [0106]、米国特許第 5,510,236 号明細書、同第 3,871,887 号明細書実施例 5 に記載の色素、特開平 2-96131 号公報、特開昭 59-48753 号公報に開示されている色素、欧州特許公開 EP 第 0803764 A1 号公報の第 19 ページ第 38 行～第 20 ページ第 35 行、特願 2000-86865 号明細書、特願 2000-102560 号明細書等に記載されている。これらの増感色素は単独で用い

てもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、画像形成層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【0120】本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開EP第587, 338号公報、米国特許第3, 877, 943号明細書、同第4, 873, 184号明細書、特開平5-341432号公報、同11-109547号公報、同10-111543号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0121】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号公報段落番号[0030]に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号公報中の一般式(I I), (I I I), (I V)で示される化合物がより好ましい。

【0122】本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5～8、pAgとしては6～11、温度としては40～95℃程度である。本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開EP第293, 917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0123】本発明に用いられる熱現像画像記録材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、1種だけでもよいし、2種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)を併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同

46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などに記載される技術が挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2log E以上の差を持たせることが好ましい。

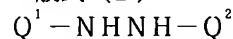
【0124】感光性ハロゲン化銀の添加量は、熱現像感光材料1m²当たりの塗布銀量で示して、0.03～0.6g/m²であることが好ましく、0.05～0.4g/m²であることがさらに好ましく、0.1～0.4g/m²であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は0.01モル～0.5モルが好ましく、0.02モル～0.3モルがより好ましい。

【0125】別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【0126】ハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前～直前、好ましくは60分前～10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0127】本発明における画像形成層は、下記一般式(D)で表される化合物を含有するのが好ましい。

一般式(D)



(式中、Q¹は炭素原子で-NHNH-Q²と結合する芳香族基、またはヘテロ環基を表し、Q²はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、スルホニル基、またはスルファモイル基を表す)

【0128】Q¹で表される芳香族基またはヘテロ環基としては5～7員の不飽和環が好ましい。好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 3, 5-トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4

ーチアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、チオフェン環などが好ましく、さらにこれらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。

【0129】これらの環は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、およびアシル基を挙げることができる。これらの置換基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有してもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、およびアシルオキシ基を挙げることができる。

【0130】 Q^2 で表されるカルバモイル基は、好ましくは炭素数1~50、より好ましくは炭素数6~40のカルバモイル基であり、例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-sec-ブチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-tert-ブチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)カルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-{3-(2, 4-tert-ペンチルフェノキシ)プロピル}カルバモイル、N-(2-ヘキシルデシル)カルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-(4-ドデシルオキシフェニル)カルバモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)カルバモイル、N-ナフチルカルバモイル、N-3-ピリジルカルバモイル、N-ベンジルカルバモイルが挙げられる。

【0131】 Q^2 で表されるアシル基は、好ましくは炭素数1~50、より好ましくは炭素数6~40のアシル基であり、例えば、ホルミル、アセチル、2-メチルプロパノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタノイル、2-ヘキシルデカノイル、ドデカノイル、クロロアセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、4-ドデ

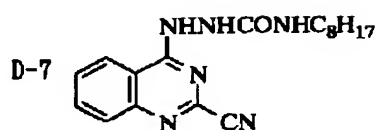
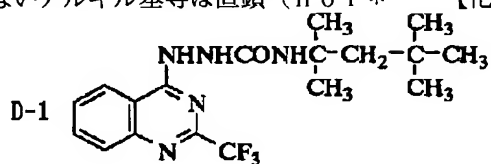
シルオキシベンゾイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイルが挙げられる。 Q^2 で表されるアルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数2~50、より好ましくは炭素数6~40のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルが挙げられる。

【0132】 Q^2 で表されるアリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数7~50、より好ましくは炭素数7~40のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニルが挙げられる。 Q^2 で表されるスルホニル基は、好ましくは炭素数1~50、より好ましくは炭素数6~40のスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、ブチルスルホニル、オクチルスルホニル、2-ヘキサデシルスルホニル、3-ドデシルオキシプロピルスルホニル、2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルスルホニル、4-ドデシルオキシフェニルスルホニルが挙げられる。

【0133】 Q^2 で表されるスルファモイル基は、好ましくは炭素数0~50、より好ましくは炭素数6~40のスルファモイル基で、例えば、無置換スルファモイル、N-エチルスルファモイル、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル、N-デシルスルファモイル、N-ヘキサデシルスルファモイル、N-{3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル}スルファモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)スルファモイル、N-(2-テトラデシルオキシフェニル)スルファモイルが挙げられる。 Q^2 で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記の Q^1 で表される5~7員の不飽和環の置換基の例として挙げた基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それ等の置換基は同一であっても異なってもよい。

【0134】次に、式(D)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。 Q^1 としては5~6員の不飽和環が好ましく、ベンゼン環、ピリミジン環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、およびこれらの環がベンゼン環もしくは不飽和ヘテロ環と縮合した環が更に好ましい。また、 Q^2 はカルバモイル基が好ましく、特に窒素原子上に水素原子を有するカルバモイル基が好ましい。以下に、一般式(D)で表される化合物の具体例を示すが、本発明に用いられる化合物はこれらの具体例によって限定されるものではない。

い。なお、本明細書の構造式において、(t)はter *mal)であることを示す。
 tiary の略であり、(i)はiso の略であ 【0135】
 り、何も表記されていないアルキル基等は直鎖(nor* 【化44】



【0136】

【化45】

D-9

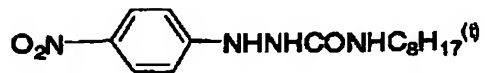
63



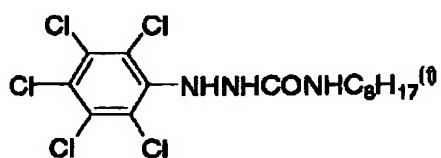
【0137】

【化46】

D-10

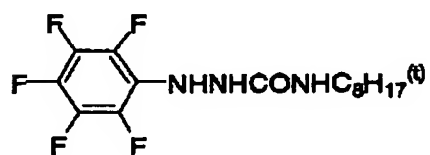


D-11

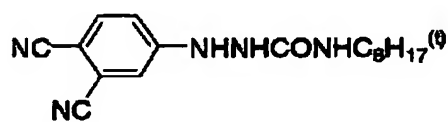


10

D-12

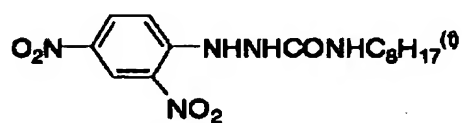


D-13

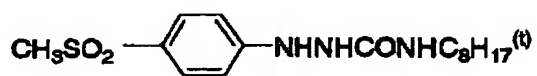


20

D-14



D-15

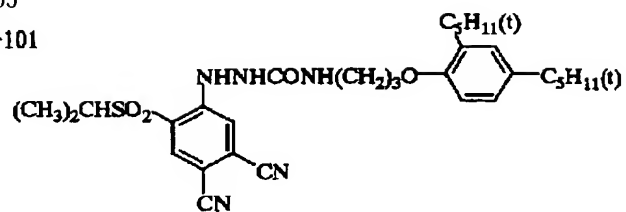


30

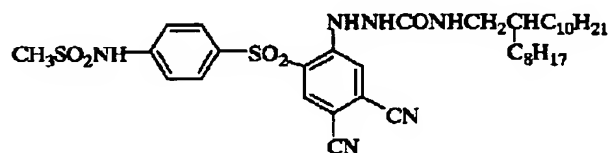
65

66

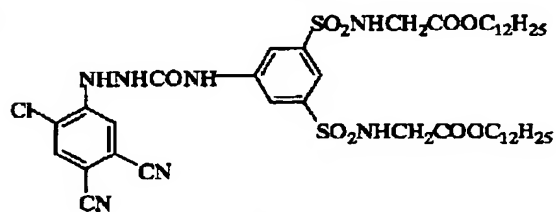
D-101



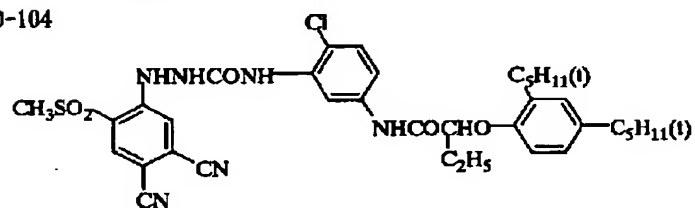
D-102



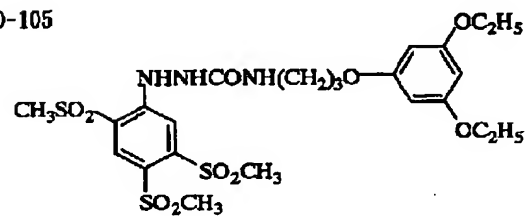
D-103



D-104

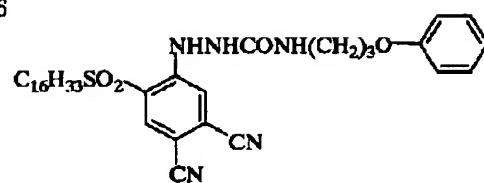


D-105

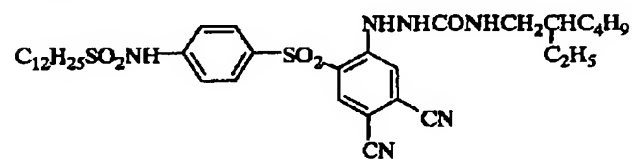


【0138】

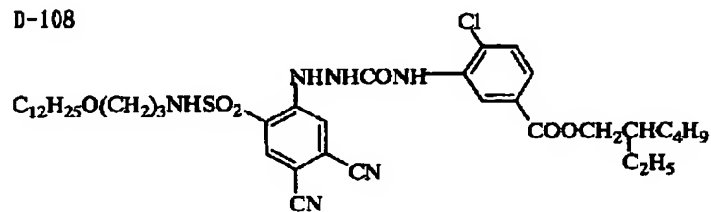
【化47】

67
D-106

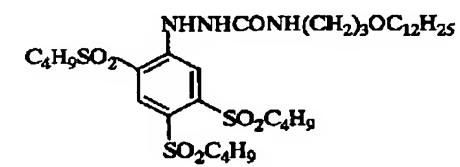
D-107



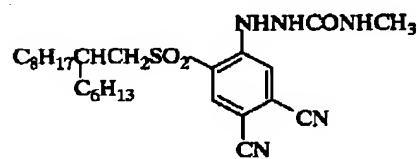
D-108



D-109



D-110



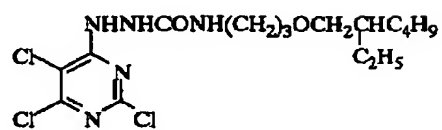
【0139】

【化48】

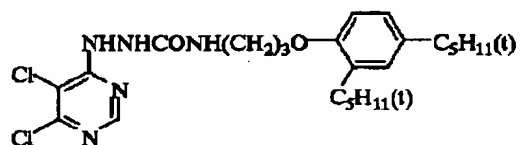
69
D-111



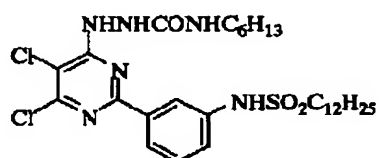
D-112



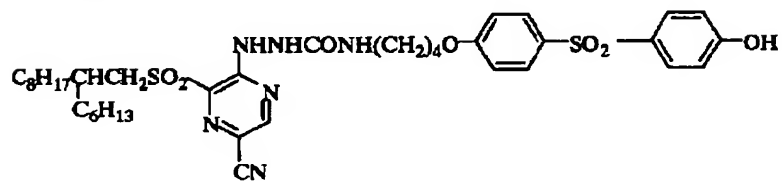
D-113



D-114



D-115



【0140】

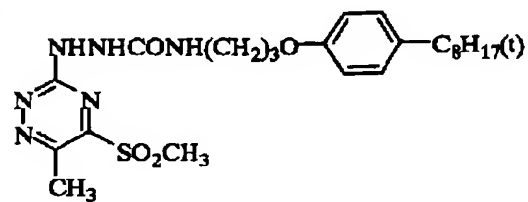
【化49】

71
D-116

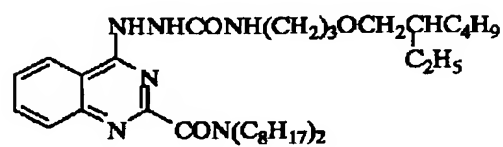


72

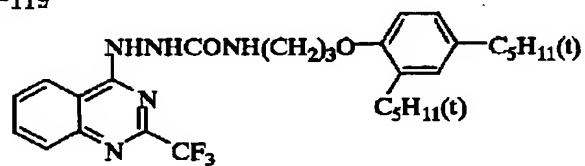
D-117



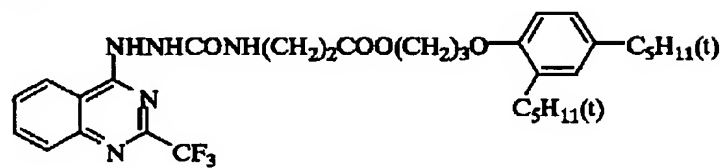
D-118



D-119

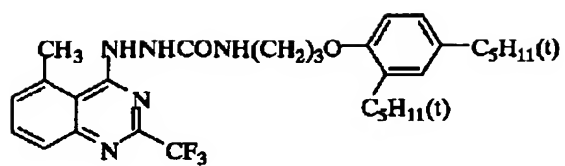


D-120

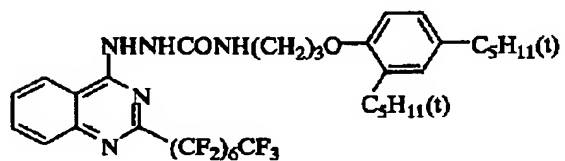


【0141】

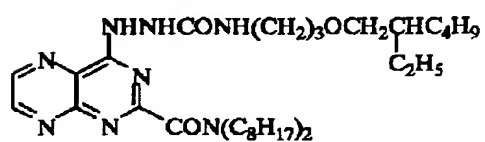
【化50】

73
D-121

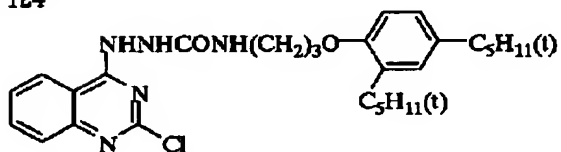
D-122



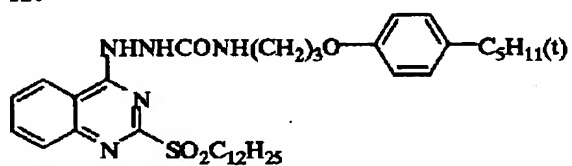
D-123



D-124



D-125



【0142】

【化51】

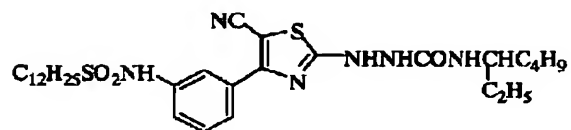
76



D-127



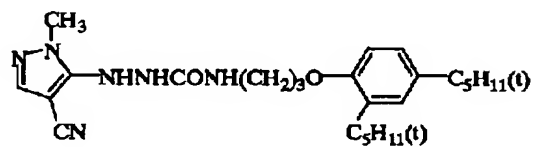
D-128



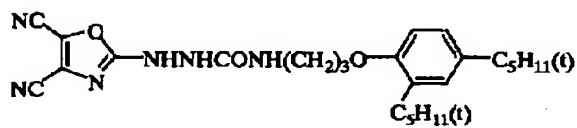
D-129



D-130

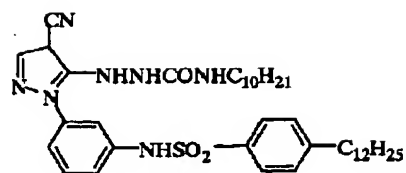


D-131

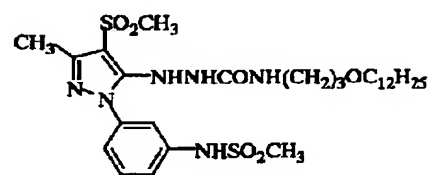


【0 1 4 3】

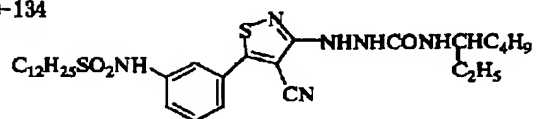
【化 5 2】

77
D-132

D-133



D-134



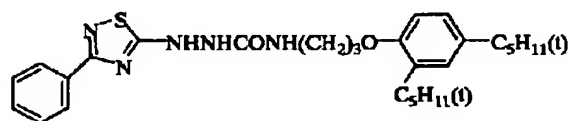
D-135



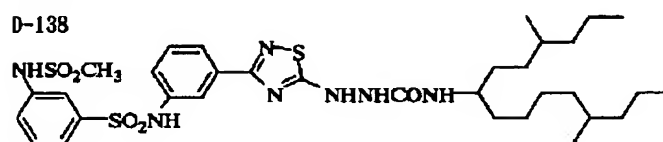
D-136



D-137



D-138



【0144】

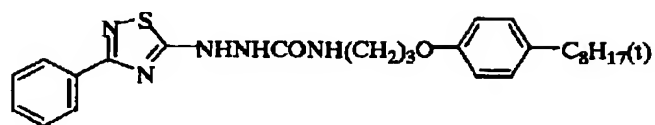
【化53】



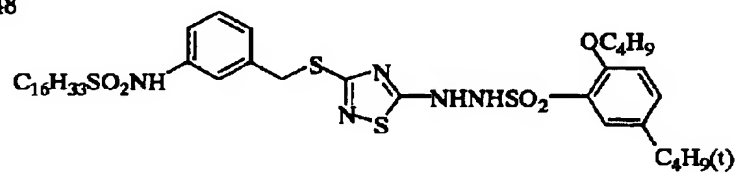
【化5 4】

81
D-146

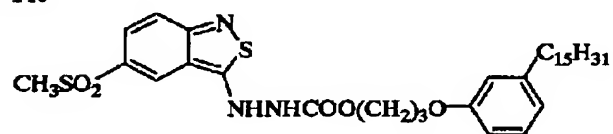
D-147



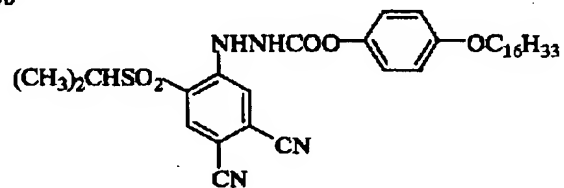
D-148



D-149



D-150

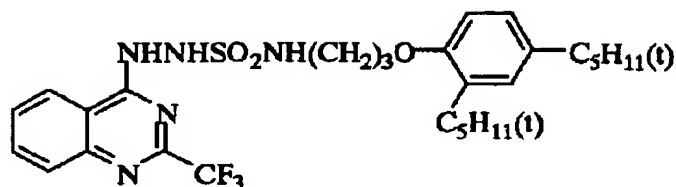


【0146】

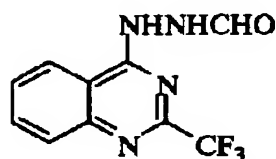
【化55】

83
D-151

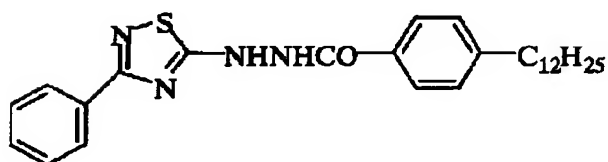
84



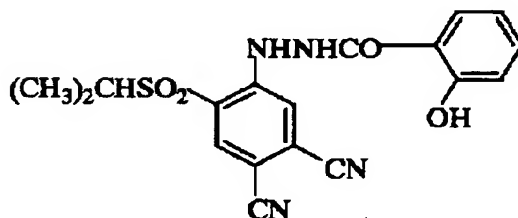
D-152



D-153



D-154



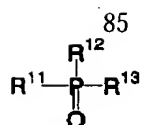
【0147】一般式(D)で表される化合物は、特開平9-152702号公報、同8-286340号公報、同9-152700号公報、同9-152701号公報、同9-152703号公報、および同9-152704号公報等に記載の方法に従って合成することができる。一般式(D)で表される化合物は、溶液、粉末、固体微粒子分散物、乳化物、オイルプロテクト分散物などいかなる方法で材料に添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。一般式(D)の化合物の使用量は還元剤に対して0.01~100モル%の範囲で使用することが好ましい。より好ましい使用量は還元剤に対して0.1~50モル%の範囲で、さらに好ましくは0.5~20モル%の範囲、最も好ましくは1~10モル%の範囲である。

【0148】本発明における画像形成層は、水素結合性化合物を含有していてもよい。本明細書でいう「水素結合性化合物」とは、OH基および/またはNH基を有す

る化合物と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物をいう。OH基またはNH基と水素結合を形成することが可能な基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基(但し、>N-H基を持たず、>N-R(RはH以外の置換基)のようにブロックされている。)、ウレタン基(但し、>N-H基を持たず、>N-R(RはH以外の置換基)のようにブロックされている。)、ウレイド基(但し、>N-H基を持たず、>N-R(RはH以外の置換基)のようにブロックされている。)を有する化合物である。

【0149】本発明において、水素結合性化合物として特に好ましいものは下記一般式(I1)で表される化合物である。

【化56】



一般式 (II)

【0150】一般式 (I I) において、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよく、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} のうち任意の2つが互いに結合して環を形成してもよい。 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} が置換基を有する場合の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などが挙げられ、好ましくはアルキル基またはアリール基であり、具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などが挙げられる。

【0151】 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} で表される基の具体例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などの置換または無置換アルキル基；フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-アニシ

ジル基、3, 5-ジクロロフェニル基などの置換または無置換アリール基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基などの置換または無置換アルコキシ基；フェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基などの置換または無置換アリールオキシ基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基などの置換または無置換アミノ基；2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-フラニル基、4-ピペリジニル基、8-キノリル基、5-キノリル基などのヘテロ環基が挙げられる。

【0152】 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基である。本発明の効果の点では R^{11} 、 R^{12} および R^{13} のうち一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では R^{11} 、 R^{12} および R^{13} が同一の基であることが好ましい。

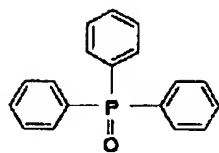
【0153】以下に一般式 (I I) で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0154】

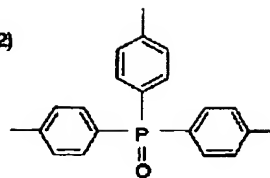
【化57】

87

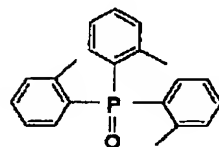
(II-1)



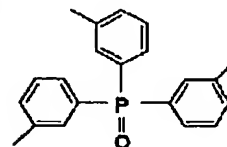
(II-2)



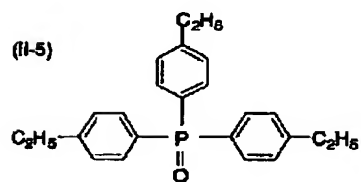
(II-3)



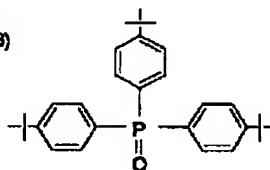
(II-4)



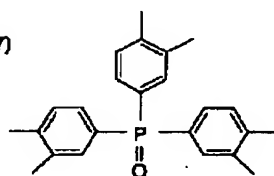
(II-5)



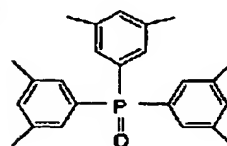
(II-6)



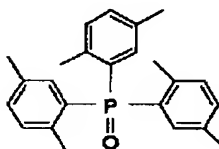
(II-7)



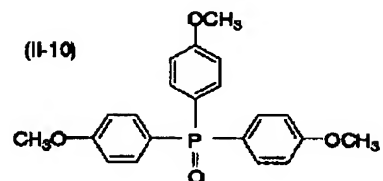
(II-8)



(II-9)



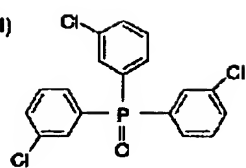
(II-10)



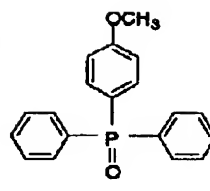
【0155】

【化58】

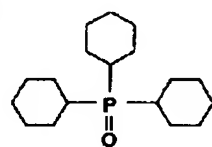
(II-11)



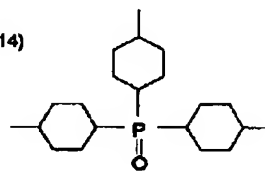
(II-12)



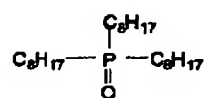
(II-13)



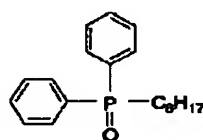
(II-14)



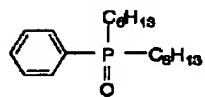
(II-15)



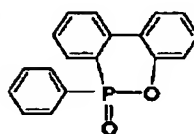
(II-16)



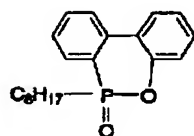
(II-17)



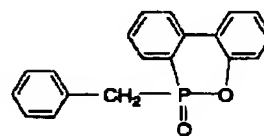
(II-18)



(II-19)

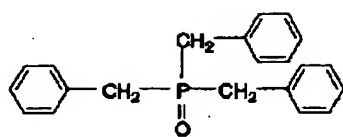


(II-20)

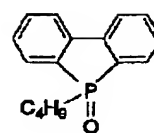


【0156】

【化59】

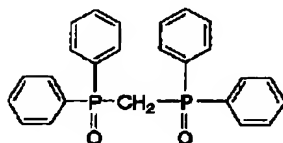
91
(II-21)

(II-22)

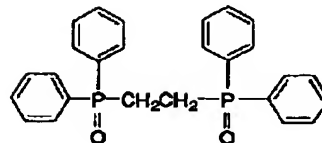


92

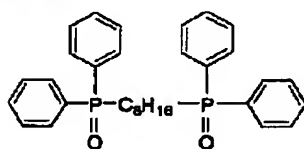
(II-23)



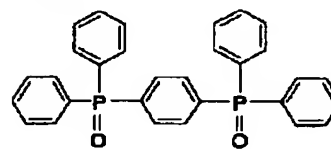
(II-24)



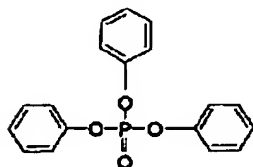
(II-25)



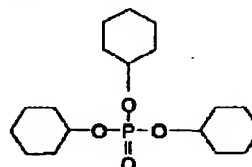
(II-26)



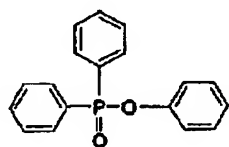
(II-27)



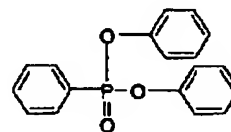
(II-28)



(II-29)

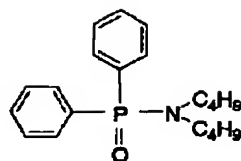


(II-30)

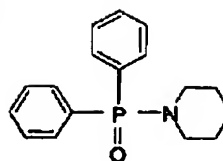


【0157】

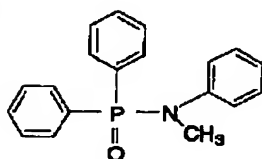
【化60】

93
(II-31)

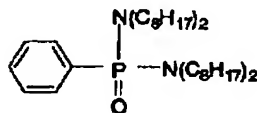
(II-32)



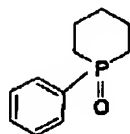
(II-33)



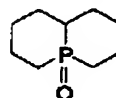
(II-34)



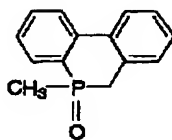
(II-35)



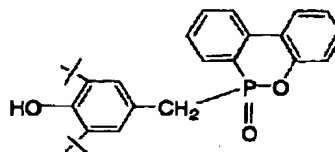
(II-36)



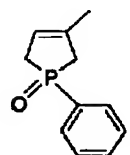
(II-37)



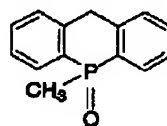
(II-38)



(II-39)



(II-40)



【0158】水素結合性化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散形態で塗布液に含有せしめ、熱現像感光材料中で使用することができる。水素結合性化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と水素結合性化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と水素結合性化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。水素結合性化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用することが好ましく、10～150モル%の範囲で使用することがより好ましく、30～100モル%の範囲で使用することがさらに好ましい。

【0159】次に、本発明の熱現像感光材料中の感光性層に用いられるバインダーについて説明する。本発明において、感光性層（すなわち、有機銀塩含有層）に用い

るバインダーはいかなる種類のポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体などが挙げられ、より具体的には、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類などが挙げられる。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルシ

オンから被覆形成してもよい。

【0160】本発明では、有機銀塩を含有する層のバインダーのガラス転移温度は10℃～80℃である（以下、高Tgバインダーということあり）ことが好ましく、20℃～70℃であることがより好ましく、23℃～65℃であることが更に好ましい。

【0161】なお、本明細書においてTgは下記の式で計算した。

$$1/Tg = \sum (Xi / Tgi)$$

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。Xiはi番目のモノマーの質量分率（ $\sum Xi = 1$ ）、Tgiはi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。ただし \sum はi=1からnまでの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（Tgi）はPolymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用した。

【0162】バインダーとなるポリマーは単独種で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用してもよい。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。Tgの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その質量平均Tgが上記の範囲にはいることが好ましい。

【0163】本発明においては、有機銀塩含有層が、溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能である場合、特に有機銀塩含有層のバインダーが25℃相対湿度60%での平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に熱現像感光材料としての性能が向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたバインダーを用いる場合であり、このような調製法としては、ポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0164】ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0165】なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という語句を使用する。

【0166】また「25℃相対湿度60%における平衡

含水率」とは、25℃相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの質量 W^1 と25℃で絶乾状態にあるポリマーの質量 W^0 を用いて以下のように表すことができる。

$$25^\circ\text{C相対湿度60\%における平衡含水率} = \{(W^1 - W^0) / W^0\} \times 100 \text{ (質量\%)}$$

【0167】含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

【0168】本発明のバインダーポリマーの25℃相対湿度60%における平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%～1.5質量%、さらに好ましくは0.02質量%～1質量%である。

【0169】本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0170】本発明において水系溶媒に分散可能な好ましいポリマーとしては、アクリル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えばSBR樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーが挙げられる。これらポリマーとしては直鎖状のポリマーでも分岐状のポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～10000000のものが好ましく、より好ましくは10000～2000000のものである。分子量が小さすぎると、画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎると、成膜性が悪く好ましくない。

【0171】好ましいポリマーラテックスの具体例としては下記のものを挙げるることができる。下記ポリマーラテックスは原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。Tgはガラス転移温度を表す。

【0172】P-1；-MMA（70）-EA（27）-MAA（3）-のラテックス（分子量37000）
P-2；-MMA（70）-2EHA（20）-St（5）-AA（5）-のラテックス（分子量4000

0)
 P-3; -St (50) -Bu (47) -MAA (3) -
 のラテックス (架橋性)
 P-4; -St (68) -Bu (29) -AA (3) -
 のラテックス (架橋性)
 P-5; -St (71) -Bu (26) -AA (3) -
 のラテックス (架橋性, $T_g 24^\circ\text{C}$)
 P-6; -St (70) -Bu (27) -IA (3) -
 のラテックス (架橋性)
 P-7; -St (75) -Bu (24) -AA (1) - 10
 のラテックス (架橋性)
 P-8; -St (60) -Bu (35) -DVB (3)
 -MAA (2) -のラテックス (架橋性)
 P-9; -St (70) -Bu (25) -DVB (2)
 -AA (3) -のラテックス (架橋性)
 P-10; -VC (50) -MMA (20) -EA (2
 0) -AN (5) -AA (5) -のラテックス (分子量
 80000)
 P-11; -VDC (85) -MMA (5) -EA
 (5) -MAA (5) -のラテックス (分子量6700 20
 0)
 P-12; -Et (90) -MAA (10) -のラテッ
 クス (分子量12000)
 P-13; -St (70) -2EHA (27) -AA
 (3) のラテックス (分子量130000)
 P-14; -MMA (63) -EA (35) -AA
 (2) のラテックス (分子量33000)
 P-15; -St (70.5) -Bu (26.5) -A
 A (3) -のラテックス (架橋性, $T_g 23^\circ\text{C}$)
 P-16; -St (69.5) -Bu (27.5) -A 30
 A (3) -のラテックス (架橋性, $T_g 20.5^\circ\text{C}$)
 【0173】上記構造中の略号は以下のモノマーを表
 ず。
 MMA; メチルメタクリレート
 EA; エチルアクリレート
 MAA; メタクリル酸
 2EHA; 2-エチルヘキシルアクリレート
 St; スチレン
 Bu; ブタジエン
 AA; アクリル酸
 DVB; ジビニルベンゼン
 VC; 塩化ビニル
 AN; アクリロニトリル
 VDC; 塩化ビニリデン
 Et; エチレン
 IA; イタコン酸

【0174】上記のポリマーラテックスは市販もされて
 いて、以下のような製品が利用できる。アクリル系ポリ
 マーの例としては、セビアンA-4635, 4718,
 4601 (以上ダイセル化学工業 (株) 製)、Nipol 50

1 Lx811, 814, 821, 820, 857 (以
 上日本ゼオン (株) 製) など、ポリ (エステル) 類の例
 としては、FINETEX ES650, 611, 67
 5, 850 (以上大日本インキ化学 (株) 製)、WD-
 size, WMS (以上イーストマンケミカル製) な
 ど、ポリ (ウレタン) 類の例としては、HYDRAN
 AP10, 20, 30, 40 (以上大日本インキ化学
 (株) 製) など、ゴム類の例としては、LACSTAR
 7310K, 3307B, 4700H, 7132C
 (以上大日本インキ化学 (株) 製)、Nipol Lx
 416, 410, 438C, 2507 (以上日本ゼオン
 (株) 製) など、ポリ (塩化ビニル) 類の例としては、
 G351, G576 (以上日本ゼオン (株) 製) など、
 ポリ (塩化ビニリデン) 類の例としては、L502, L
 513 (以上旭化成工業 (株) 製) など、ポリ (オレフ
 イン) 類の例としては、ケミパールS120, SA10
 0 (以上三井石油化学 (株) 製) などを挙げることができ
 る。

【0175】これらのポリマーラテックスは単独で用い
 てもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよ
 い。

【0176】本発明に用いられるポリマーラテックスと
 しては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテッ
 クスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけ
 るスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位
 との質量比は40:60~95:5であることが好まし
 い。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノ
 マー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%
 であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と
 同様である。

【0177】本発明に好ましく用いられるスチレン-ブ
 タジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3
 ~P-8, 14, 15、市販品であるLACSTAR-
 3307B, 7132C, Nipol Lx416等が
 挙げられる。

【0178】本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層
 には、バインダーとして、必要に応じてゼラチン、ポリ
 ビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロ
 ピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親
 水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマ
 ーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量
 %以下が好ましく、より好ましくは20質量%以下であ
 る。

【0179】本発明における有機銀塩含有層 (即ち、画
 像形成層) は、バインダーとしてポリマーラテックスを
 用いて形成されるのが好ましい。有機銀塩含有層のバイン
 ダーの量は、全バインダー/有機銀塩の質量比が1/
 10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が好まし
 い。

【0180】また、このような有機銀塩含有層は、通

常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー／ハロゲン化銀の質量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲が好ましい。

【0181】本発明における画像形成層の全バインダー量は $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲である。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0182】本発明に用いることのできる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号公報の段落番号[0048]～[0049]、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開EP第0962812A1号公報に記載されている。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率75モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましい。

【0183】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状でもよい。本発明においてはりん片状の有機銀塩を用いることが好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を1番短い方からa、b、cとした（cはbと同じであってもよい。）とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b/a$$

【0184】このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x（平均）としたとき、 x （平均） ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq x$ （平均） ≥ 1.5 、より好ましくは $2.0 \geq x$ （平均） ≥ 2.0 である。因みに針状とは $1 \leq x$ （平均） < 1.5 である。

【0185】りん片状粒子において、aはbとcを辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。aの平均は $0.01 \mu\text{m} \sim 0.23 \mu\text{m}$ が好ましく $0.1 \mu\text{m} \sim 0.20 \mu\text{m}$ がより好ましい。c/bの平均は好ましくは1～6、より好ましくは1.05～4、さらに好ましくは1.1～3、特に好ましくは1.

1～2である。

【0186】有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。

【0187】本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号公報、欧州特許公開EP第0803763A1号公報、欧州特許公開EP962812A1号公報を参考にすることができる。

【0188】なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1molに対し0.1mol%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0189】本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して熱現像画像記録材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1～30モル%の範囲が好ましく、更に3～20モル%、特に5～15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

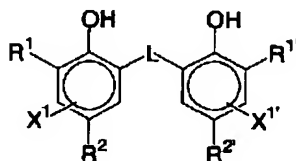
【0190】有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。

【0191】本発明の熱現像感光材料は銀イオンのための還元剤を含む。銀イオンのための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であってよい。このような還元剤は、特開平11-65021号公報の段落番号[0043]～[0045]や、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。

【0192】本発明においては、還元剤としてビスフェノール類の還元剤を用いることが好ましく、特に下記一

一般式 (I) で表される化合物を用いることが好ましい。

【化 6 1】



一般式 (I)

【0193】一般式 (I) において、 R^1 および $R^{1'}$ は各々独立にアルキル基を表す。 R^2 および $R^{2'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 X および X' はそれぞれ独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。 R^1 と X 、 $R^{1'}$ と X' 、 R^2 と X 、および R^2 と X' は、互いに結合して環を形成してもよい。 L は $-S-$ 基または $-CH^3-$ 基を表す。 R^3 は水素原子またはアルキル基を表す。

【0194】一般式 (I) において、 R^1 および $R^{1'}$ はそれぞれ独立に置換または無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基である。アルキル基の炭素数は 1~20 が好ましい。アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子などである。

【0195】 R^1 および $R^{1'}$ は、より好ましくは炭素数 3~15 の 2 級または 3 級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などである。さらに好ましくは炭素数 4~12 の 3 級アルキル基であり、その中でも tert-ブチル基、tert-アミル基、および 1-メチルシクロヘキシル基が特に好ましく、tert-ブチル基が最も好ましい。

【0196】 R^2 および $R^{2'}$ はそれぞれ独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。 X および X' はそれぞれ独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。ベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基などが挙げられる。

【0197】 R^2 および $R^{2'}$ は、好ましくは炭素数 1~20 のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などである。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基または tert-ブチル基である。

【0198】 X および X' は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基であり、特に好ましくは水素原子である。 R^1 と X 、 $R^{1'}$ と X' 、 R^2 と X 、および R^2 と X' は、互いに結合して環を形成してもよい。この環としては、好ましくは 5~7 員環であり、より好ましくは飽和の 6 員環である。

【0199】 L は $-S-$ 基または $-CH^3-$ 基を表す。 L は好ましくは $-CH^3-$ 基である。 R^3 は水素原子またはアルキル基である。 R^3 で表されるアルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれであってもよく、また置換されていてもよい。 R^3 で表されるアルキル基の炭素数は好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは 1~15 である。無置換のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などが挙げられる。アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などが挙げられる。 R^3 として好ましいのは、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基である。 R^3 として特に好ましいのは水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基である。

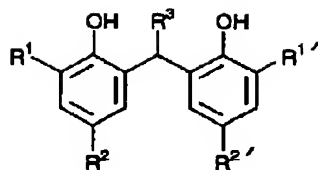
【0200】 R^3 が水素原子である場合、 R^2 および $R^{2'}$ は好ましくは炭素数 2~5 のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。 R^3 が炭素数 1~8 の 1 級または 2 級のアルキル基である場合、 R^2 および $R^{2'}$ はメチル基であることが好ましい。 R^3 がとりうる炭素数 1~8 の 1 級または 2 級のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

【0201】一般式 (I) で表される化合物の中でも特に好ましい化合物は、 R^1 および $R^{1'}$ が各々独立に 2 級または 3 級のアルキル基、 R^2 および $R^{2'}$ が各々独立にアルキル基、さらに R^3 が水素原子またはアルキル基であり、 X および X' はいずれも水素原子である化合物； R^1 および $R^{1'}$ が 3 級アルキル基、 R^2 および $R^{2'}$ がアルキル基、 R^3 が水素原子またはアルキル基である化合物；なかでも、 R^1 および $R^{1'}$ が 3 級アルキル基、 R^2 および $R^{2'}$ が炭素数 2 以上のアルキル基、 R^3 が水素原子である化合物である。

【0202】以下に一般式 (I) で表される化合物の具体例を示すが、本発明で使用するができる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0203】

【化 6 2】



	R ¹	R ^{1'}	R ²	R ^{2'}	R ³
I-1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
I-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
I-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₇
I-4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
I-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
I-6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-7	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
I-8	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
I-9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
I-10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
I-11	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H
I-12	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃
I-13	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
I-14	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
I-15	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉
I-16	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅
I-17	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	n-C ₁₁ H ₂₃
I-18	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
I-19	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
I-20	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂

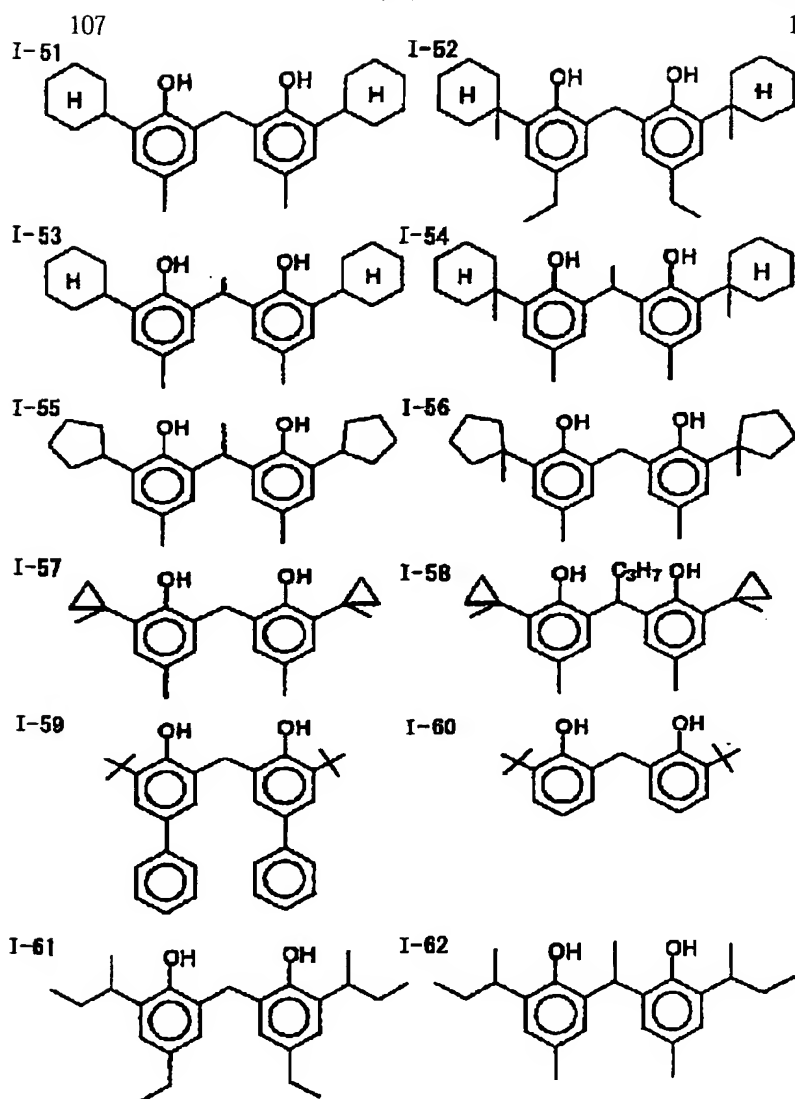
【0204】

【化63】

	R ¹	R ^{1'}	R ²	R ^{2'}	R ³
I-21	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-22	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃
I-23	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃
I-24	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OC ₄ H ₉
I-25	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ SC ₁₂ H ₂₅
I-26	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
I-27	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
I-28	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
I-29	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
I-30	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OCH ₃
I-31	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H
I-32	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃
I-33	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
I-34	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H
I-35	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃
I-36	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	H
I-37	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	CH ₃
I-38	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
I-39	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
I-40	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H
I-41	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
I-42	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
I-43	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
I-44	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	H
I-45	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃
I-46	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
I-47	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
I-48	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇
I-49	t-C ₄ H ₉	CH ₃	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
I-50	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

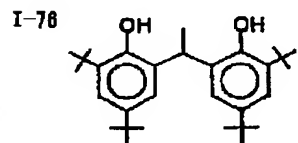
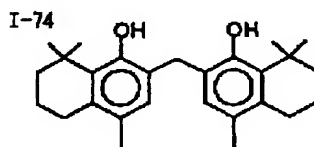
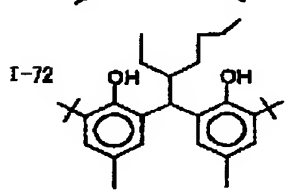
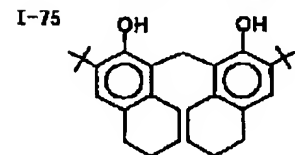
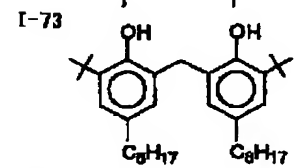
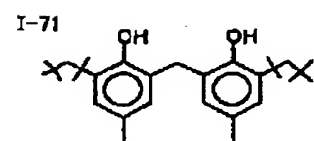
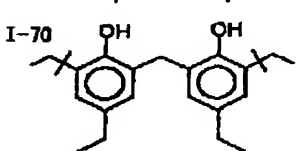
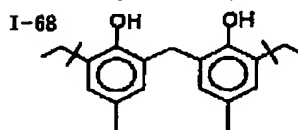
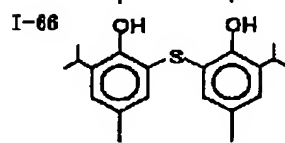
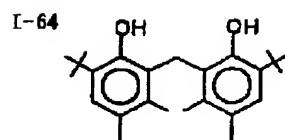
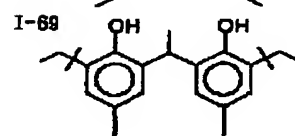
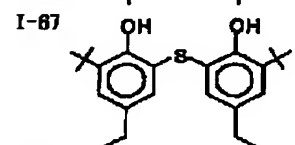
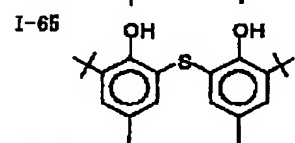
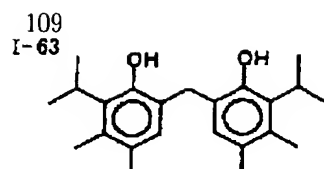
【0205】

【化64】



【0206】

【化65】



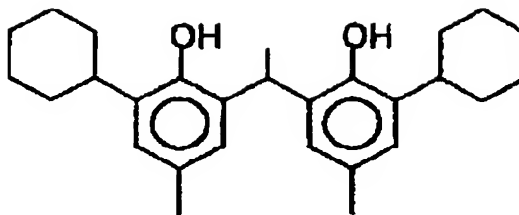
【0207】

【化66】

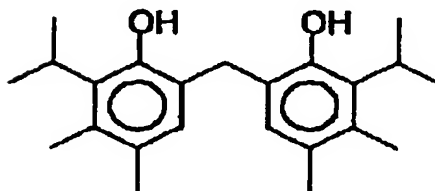
111

112

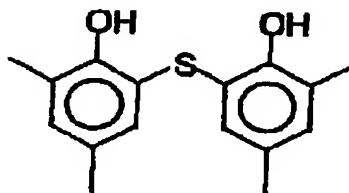
I-77



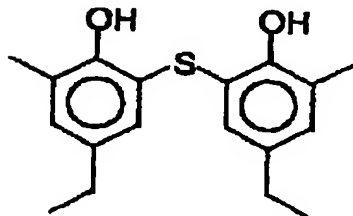
I-78



I-79



I-80



【0208】本発明において還元剤の添加量は $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては $5 \sim 50\%$ モル含まれることが好ましく、 $10 \sim 40\%$ で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

【0209】還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、熱現像感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0210】また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を調製する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド

(例えば、ポリビニルアルコール)、界面活性剤(例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム

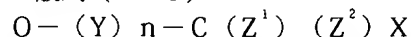
(3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物)などのアニオン性界面活性剤)を用いてもよい。水分散物には防腐剤(例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩)を含有させることができる。

【0211】画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0212】本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体としては特開平10-62899号公報の段落番号[0070]、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第20頁第57行～第21頁第7行に記載のものが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号[0111]～[0112]に記載されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号明細書の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号公報の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0213】以下、本発明で好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。好ましいポリハロゲン化合物は下記一般式(111)で表される化合物である。

一般式(111)：



一般式(111)において、Qは置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z¹およびZ²はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または

電子求引性基を表す。
【0214】一般式(111)のQで表わされるアルキル基とは、直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~12、特に好ましくは1~6である。例えば、メチル、エチル、アリル、n-プロピル、iso-プロピル、sec-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチル、sec-ペンチル、iso-ペンチル、tert-ペンチル、tert-オクチル、1-メチルシクロヘキシル等が挙げられる。好ましくは3級のアルキル基である。

【0215】Qで表わされるアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては写真性能に悪影響を及ぼさない置換基であればどのような基でも構わないが、例えばハロゲン原子(フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子)、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む、例えばモルホリノ基)、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、カルバゾイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、ニトロ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、スルファモイル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、カルボキシル基またはその塩、スルホ基またはその塩、リン酸基、ヒドロキシ基、4級アンモニウム基等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0216】一般式(111)のQで表わされるアリール基は単環または縮合環のアリール基であり、好ましくは炭素数6~20、より好ましくは6~16、特に好ましくは6~10であり、フェニル基またはナフチル基が好ましい。Qで表わされるアリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては写真性能に悪影響を及ぼさ

ない置換基であればどのような基でも構わないが、例えば前述のアルキル基の置換基と同様の基が挙げられる。特に好ましいのは、Qがハメットの σ_p が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基である場合である。電子求引性基 σ_p 値は0.2~2.0の範囲が好ましく、0.4~1.0の範囲がより好ましい。具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルホスホリル基、スルホキシド基、アシル基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ホスホリル基等があげられる。より好ましい電子吸引基は、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。

【0217】一般式(111)のQで表わされるヘテロ環基としては、ヘテロ環が窒素、酸素および硫黄原子からなる群より選ばれるヘテロ原子を1個以上含む5または7員の飽和または不飽和の単環または縮合環であるものが好ましい。ヘテロ環の例としては、好ましくはピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、フタラジン、トリアジン、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、チアジアゾール、トリアゾール等が挙げられ、さらに好ましくはピリジン、キノリン、ピリミジン、チアジアゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくは、ピリジン、キノリン、ピリミジンである。Qで表わされるヘテロ環基は置換基を有してもよく、例えばQで表わされるアルキル基の置換基と同様の基が挙げられる。

【0218】Qとして特に好ましいのは、上記のハメットの σ_p が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基である。Qの置換基として、拡散性を低下させるために写真用素材で使用されるバラスト基や銀塩への吸着基や水溶性を付与する基を有していてもよいし、互いに重合してポリマーを形成してもよいし、置換基どうしが結合してビス型、トリ型、テトラキス型を形成してもよい。

【0219】一般式(111)において、Yは2価の連結基を表わすが好ましくは-SO₂-, -SO-, -CO-であり、特に好ましくは-SO₂-である。一般式(111)において、nは0または1を表わすが、好ましくは1である。Z¹およびZ²はそれぞれ独立にハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、沃素など)を表すが、Z¹およびZ²は両方とも臭素原子であることが最も好ましい。Xは水素原子または電子求引性基を表す。Xで表される電子求引性基は、ハメットの置換基定数 σ_p が正の値を取りうる置換基であり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボ

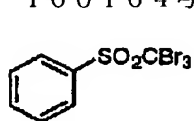
ニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキル
スルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン原子、
アシル基、ヘテロ環基等が挙げられる。Xは好ましくは
水素原子またはハロゲン原子であり、最も好ましくは臭
素原子である。

【0220】一般式(I I I)のポリハロゲン化合物と
しては、例えば米国特許第3, 874, 946号明細
書、米国特許第4, 756, 999号明細書、米国特許
第5, 340, 712号明細書、米国特許第5, 36
9, 000号明細書、米国特許第5, 464, 737号
明細書、特開昭50-137126号公報、同50-8
9020号公報、同50-119624号公報、同59
-57234号公報、特開平7-2781号公報、同7
-5621号公報、同9-160164号公報、同10*

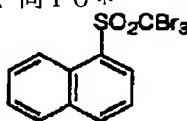
*-197988号公報、同9-244177号公報、同
9-244178号公報、同9-160167号公報、
同9-319022号公報、同9-258367号公
報、同9-265150号公報、同9-319022号
公報、同10-197989号公報、同11-2423
04号公報、特願平10-181459号公報、同10
-292864号公報、同11-90095号公報、同
11-89773号公報、同11-205330号公報
等に記載された化合物が挙げられる。以下に一般式(I
I I)で表されるポリハロゲン化合物の具体例を示す
が、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定
されるものではない。

【0221】

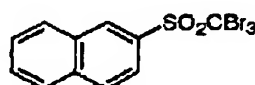
【化67】



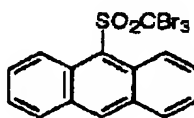
(P-1)



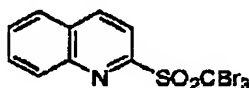
(P-2)



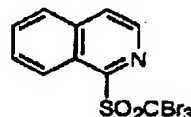
(P-3)



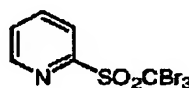
(P-4)



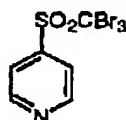
(P-5)



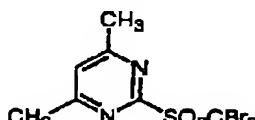
(P-6)



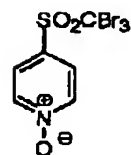
(P-7)



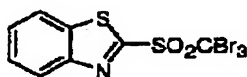
(P-8)



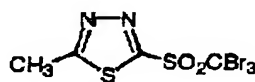
(P-9)



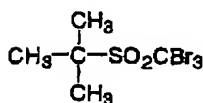
(P-10)



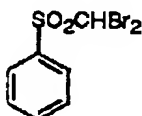
(P-11)



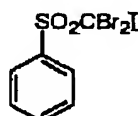
(P-12)



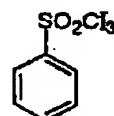
(P-13)



(P-14)



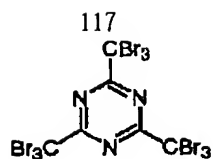
(P-15)



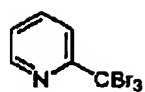
(P-16)

【0222】

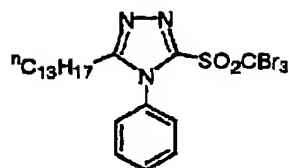
【化68】



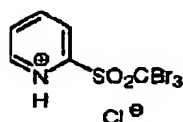
(P-17)



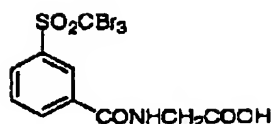
(P-18)



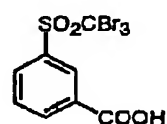
(P-19)



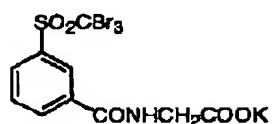
(P-20)



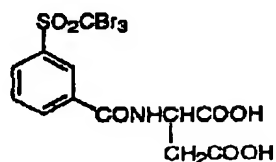
(P-21)



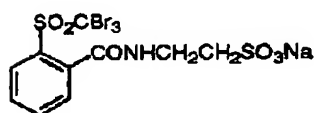
(P-22)



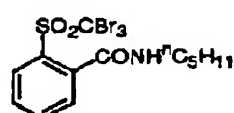
(P-23)



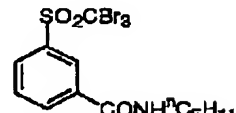
(P-24)



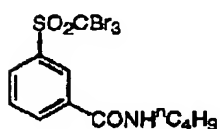
(P-25)



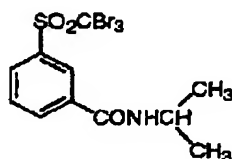
(P-26)



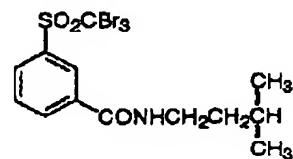
(P-27)



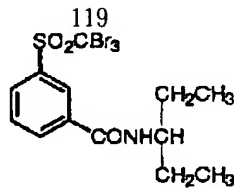
(P-28)



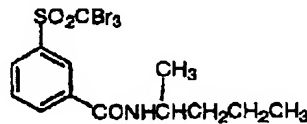
(P-29)



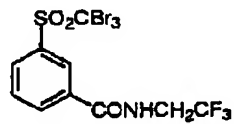
(P-30)



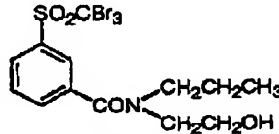
(P-31)



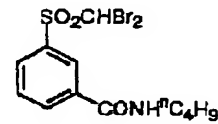
(P-32)



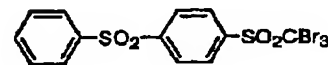
(P-33)



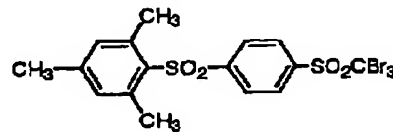
(P-34)



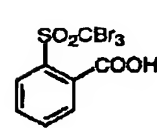
(P-35)



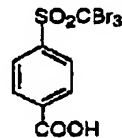
(P-36)



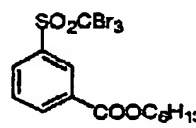
(P-37)



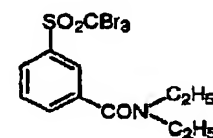
(P-38)



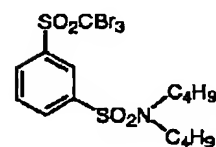
(P-39)



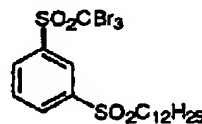
(P-40)



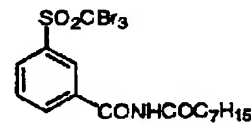
(P-41)



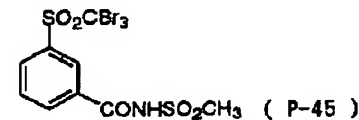
(P-42)



(P-43)



(P-44)



(P-45)

【0224】一般式(ⅠⅠⅠ)で表されるポリハロゲン化合物は、1種のみ用いても2種以上併用してもよい。一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩1モルあたり、 10^{-4} ～1モルの範囲で使用するが好ましく、より好ましくは 10^{-3} ～0.8モルの範囲で、さらに好ましくは 5×10^{-3} ～0.5モルの範囲で使用するが好ましい。本発明において、カブリ防止剤を熱現像感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

【0225】その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報段落番号[0113]の水銀(ⅠⅠ)塩、同号公報段落番号[0114]の安息香酸類、特願平11-87297号明細書の式(Z)で表されるサリチル酸誘導体、特願平11-23995号明細書の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号公報の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号公報の一般式

(ⅠⅠⅠ)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【0226】本発明の熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有してもよい。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報記載の一般式(XⅠ)で表される化合物、特公昭55-12581号公報記載の化合物、特開昭60-153039号公報記載の一般式(ⅠⅠ)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は熱現像画像記録材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と

混合した溶液として添加してもよい。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀 1 モル当たり 1×10^{-6} モル～2 モルが好ましく、 1×10^{-3} モル～0.5 モルがさらに好ましい。

【0227】本発明には現像を抑制あるいは促進させて現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどの目的でメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平 10-62899 号公報の段落番号 [0067]～[0069]、特開平 10-186572 号公報の一般式 (I) で表される化合物及びその具体例として段落番号 [0033]～[0052]、欧州特許公開 EP 第 0803764A1 号公報の第 20 ページ第 36～56 行、特願平 11-273670 号明細書等に記載されているものを用いることができる。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0228】本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平 10-62899 号公報の段落番号 [0054]～[0055]、欧州特許公開 EP 第 0803764A1 号公報の第 21 ページ第 23～48 行、特開 2000-35631 号公報に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば 4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメトキシフタラジノンおよび 2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば 4-（1-ナフチル）フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジンおよび 2, 3-ジヒドロフタラジン）；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。

【0229】画像形成層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平 11-65021 号公報段落番号 [0117]、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号公報段落番号 [0118]、特開平 11-223898 号公報段落番号 [0136]～[0193]、特願平 11-87297 号明細書の式 (H)、式 (1)～(3)、式 (A)、(B) の化合物、特願平 11-91652 号明細書記載の一般式 (I11)～(V) の化合物（具体的化合物：化 21～化 24）、硬調化促進剤については特開平 11-65021 号公報段落番号 [0102]、特開平 11-223898 号公報段落番号 [0194]～[0195] に記載されている。

【0230】蟻酸や蟻酸塩を強いかわらせ物質として用

いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀 1 モル当たり 5 ミリモル以下、さらには 1 ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0231】本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には、五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（熱現像画像記録材料 1 m^2 あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、 $0.1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ がより好ましい。

【0232】本発明における熱現像感光材料には、画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平 11-65021 号公報段落番号 [0119]～[0120] に記載されている。表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール（PVA）を用いることも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン 750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン 801）など使用することができる。PVA としては、完全けん化物の PVA-105、部分けん化物の PVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールの MP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが挙げられる。保護層（1 層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体 1 m^2 当たり）としては $0.3 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0233】特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978）」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993）」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970）」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5 質量%）／エチルアクリレート（50 質量%）／メタクリル酸（16.5 質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5 質量%）／ブタジエン（4

7. 5質量%) / イタコン酸 (5質量%) コポリマーのラテックス、エチルアクリレート / メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート (58. 9質量%) / 2-エチルヘキシルアクリレート (25. 4質量%) / スチレン (8. 6質量%) / 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (5. 1質量%) / アクリル酸

(2. 0質量%) コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート (64. 0質量%) / スチレン (9. 0質量%) / ブチルアクリレート (20. 0質量%) / 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (5. 0質量%) / アクリル酸 (2. 0質量%) コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号[0021] ~ [0025] に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号[0027] ~ [0028] に記載の技術、特開2000-19678号公報の段落番号[0023] ~ [0041] に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量% ~ 90質量%が好ましく、特に20質量% ~ 80質量%が好ましい。表面保護層(1層当たり)の全バインダー(水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む)塗布量(支持体1m²当たり)としては0. 3 ~ 5. 0g/m²が好ましく、0. 3 ~ 2. 0g/m²がより好ましい。

【0234】画像形成層塗布液の調製温度は30℃ ~ 65℃がよく、さらに好ましい温度は35℃ ~ 60℃未満、より好ましい温度は35℃ ~ 55℃である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃ ~ 65℃で維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。

【0235】画像形成層は、支持体上に1またはそれ以上の層で構成される。1層で構成する場合は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。2層以上で構成する場合は、第1画像形成層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの2層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4, 708, 928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4, 460, 681号明細書に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0236】画像形成層(感光性層)には色調改良、レ

ーザー露光時の干涉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料(例えばC. I. Pigment Blue 60, C. I. Pigment Blue 64, C. I. Pigment Blue 15: 6)を用いることができる。これらについては国際公開WO 98/36322号公報、特開平10-268465号公報、同11-338098号公報等に詳細に記載されている。

【0237】本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を画像形成層に対して光源から遠い側に設けることができる。

【0238】熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から

(1) 感光性層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる保護層、(2) 複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、(3) 感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4) 感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、

(1) または(2) の層として熱現像画像記録材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3) または(4) の層として熱現像画像記録材料に設けられる。

【0239】アンチハレーション層については特開平11-65021号公報段落番号[0123] ~ [0124]、特開平11-223898号公報、同9-230531号公報、同10-36695号公報、同10-104779号公報、同11-231457号公報、同11-352625号公報、同11-352626号公報等に記載されている。アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号公報等に記載されている。

【0240】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度(吸光度)が0. 1を超える量で使用する。光学濃度は、0. 2 ~ 2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0. 001 ~ 1g/m²程度である。

【0241】なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0. 1以下に低下させることができる。2種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、2種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。このような消

色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平 11-352626 号公報に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を 3℃以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0242】本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で 300～450 nm に吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭 62-210458 号公報、同 63-104046 号公報、同 63-103235 号公報、同 63-208846 号公報、同 63-306436 号公報、同 63-314535 号公報、特開平 01-61745 号公報、特願平 11-276751 号明細書などに記載されている。このような着色剤は、通常、 $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては画像形成層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0243】本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤を含む画像形成層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0244】本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平 11-65021 号公報段落番号 [0126]～[0127]に記載されている。マット剤は熱現像画像記録材料 1 m^2 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは $1 \sim 400 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ である。また、画像形成面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにもよいが、ベック平滑度が 30 秒～2000 秒が好ましく、特に 40 秒～1500 秒が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（JIS）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」および TAPPI 標準法 T479 により容易に求めることができる。

【0245】本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が 10 秒～1200 秒が好ましく、20 秒～800 秒が好ましく、さらに好ましくは 40 秒～500 秒である。

【0246】本発明において、マット剤は熱現像画像記録材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0247】本発明に適用することのできるバック層については特開平 11-65021 号公報段落番号 [0128]～[0130]に記載されている。

【0248】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面 pH が 6.0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 5.5 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。膜面 pH の調節はフタル酸誘導

体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。なお、膜面 pH の測定方法は、特願平 11-87297 号明細書の段落番号 [0123]に記載されている。

【0249】画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としては T. H. James 著 “THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION” (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977 年刊) 77 頁～87 頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）、N,N-プロピレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）の他、同書 78 頁など記載の多価金属イオン、米国特許 4,281,060 号明細書、特開平 6-208193 号公報などのポリイソシアネート類、米国特許 4,791,042 号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭 62-89048 号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0250】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する 180 分前～直前、好ましくは 60 分前～10 秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や N. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow 著、高橋幸司訳 “液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989 年）の第 8 章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0251】本発明に適用できる界面活性剤については特開平 11-65021 号公報段落番号 [0132]、溶剤については同号公報段落番号 [0133]、支持体については同号公報段落番号 [0134]、帯電防止又は導電層については同号公報段落番号 [0135]、カラー画像を得る方法については同号公報段落番号 [0136] に、滑り剤については特開平 11-84573 号公報段落番号 [0061]～[0064] や特願平 11-106881 号明細書段落番号 [0049]～[0062] 記載されている。

【0252】透明支持体は 2 軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光

材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号公報実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号公報の水溶性ポリエステル、同10-186565号公報のスチレンブタジエン共重合体、特願平11-106881号明細書段落番号[0063]～[0080]の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報、特開平11-84573号公報の段落番号[0040]～[0051]、米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号[0078]～[0084]に記載の技術を適用することができる。

【0253】熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0254】熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開W098/36322号公報、欧州特許公開EP803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

【0255】本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されてもよい。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Peter M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”（CHAPMAN & HALL社刊、1997年）399頁～536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティングが好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b、1にある。また、所望により同書399頁～536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0256】本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。粘度測定にはいかなる装置を使用して

もよいが、レオメトリックスファアーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ、25℃で測定される。ここで、本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 0.1 S^{-1} における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。また、剪断速度 1000 S^{-1} においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。

【0257】チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比を大きくすること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0258】本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開EP803764A1号公報、欧州特許公開EP883022A1号公報、国際公開W098/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号公報～同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号公報～同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-109547号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号公報～同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報、同11-223898号公報、同11-352627号公報も挙げられる。

【0259】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像してもよいが、通常イメージワイズに露光した熱現

像感光材料を昇温して現像する。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては、2～30秒が好ましく、5～19秒がより好ましく、5～16秒が特に好ましい。

【0260】熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部に加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0261】本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー(Ar⁺、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

【0262】露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP Lを挙げることができる。FM-DP Lに関しては、Fuji Medical Review No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適合したネットワーク*

(下塗り支持体の作製)

(1) 下塗層塗布液の作製

処方1 (画像形成層側下塗り層用)

・高松油脂(株)製ペスレジンA-520 (30質量%溶液)	59 g
・ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5、10質量%溶液)	5.4 g
・ポリマー微粒子 (綜研化学(株)製、MP-1000、平均粒径0.4 μm)	0.91 g
・蒸留水	935 ml

【0268】

処方2 (バック面第1層用)

・スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス	158 g
----------------------	-------

* システムとして富士メディカルシステムが提案した「A D network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0263】本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0264】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0265】<実施例1>

《下塗り支持体の作製》

(PET支持体の作製) テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66 (フェノール/テトラクロロエタン=6/4 (質量比) 中25℃で測定) のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 μmになるような厚みの未延伸フィルムを作製した。これを、周囲の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4 kg/cm²で巻き取り、厚み175 μmのロールを得た。

【0266】(表面コロナ処理) ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6 KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20 m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375 kV・A・分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6 kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6 mmであった。

【0267】

(固形分40質量%、スチレン/ブタジエン質量比=68/32)

- ・2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩 20 g
- (8質量%水溶液)
- ・ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム (1質量%水溶液) 10 ml
- ・蒸留水 854 ml

【0269】

処方3 (バック面側第2層用)

- ・SnO₂/SbO 84 g
- (9/1質量比、平均粒径0.038 μm、17質量%分散物)
- ・ゼラチン (10質量%水溶液) 89.2 g
- ・信越化学 (株) 製、メトロズTC-5 (2質量%水溶液) 8.6 g
- ・綜研化学 (株) 製、MP-1000 0.01 g
- ・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (1質量%水溶液) 10 ml
- ・NaOH (1質量%) 6 ml
- ・プロキセル (ICI社製) 1 ml
- ・蒸留水 805 ml

【0270】 (下塗り支持体の作製) 上記厚さ175 μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面 (画像形成層面) に上記下塗り塗布液処方1をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6 ml/m² (片面当たり) になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面 (バック面) に上記下塗り塗布液処方2をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7 ml/m² になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面 (バック面) に上記下塗り塗布液処方3をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7 ml/m² になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0271】 《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) の調製) 塩基プレカーサー化合物11を64 g、ジフェニルスルホンを28 gおよび花王 (株) 製界面活性剤デモールN10 gを蒸留水220 mlと混合し、混合液をサンドミル (アイメックス (株) 製、1/4 Gallonサンドグラインダーミル) を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2 μmの塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液 (a) を得た。

【0272】 (染料固体微粒子分散液の調製) シアニン染料化合物13を9.6 gおよびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8 gを蒸留水305 mlと混合し、混合液をサンドミル (アイメックス (株) 製、1/4 Gallonサンドグラインダーミル) を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2 μmの染料固体微粒子分散液を得た。

【0273】 (ハレーション防止層塗布液の調製) ゼラチン17 g、ポリアクリルアミド9.6 g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) 70 g、上記染料固体微粒子分散液56 g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ8.0 μm、粒径標準偏差0.4) 1.5 g、ベンゾイソチアゾリノン0.03

g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2 g、青色染料化合物14を0.2 g、黄色染料化合物15を3.9 g、水を844 ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0274】 (バック面保護層塗布液の調製) 容器を40℃に保温し、ゼラチン50 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2 g、N, N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) 2.4 g、tert-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1 g、ベンゾイソチアゾリノン30 mg、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩37 mg、ポリエチレングリコールモノ (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル) エーテル [エチレンオキシド平均重合度15] 0.15 g、C₈F₁₇SO₃K 32 mg、C₈F₁₇SO₂N (C₃H₇) (CH₂CH₂O)₄ (CH₂)₄SO₃Na 64 mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体 (共重合質量比5/95) 8.8 g、エアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製) 0.6 g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8 g、水を950 ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0275】 《ハロゲン化銀乳剤1の調製》蒸留水1421 mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1 mlを加え、さらに0.5 mol/L濃度の硫酸を3.5 ml、フタル化ゼラチン31.7 gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30℃に液温を保ち、硝酸銀22.2 gに蒸留水を加え95.4 mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.3 gとヨウ化カリウム0.8 gとを蒸留水にて容量97.4 mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10 ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの10質量%水溶液を10.8 ml添加した。さらに、硝酸銀51.86 gに蒸留水を加えて317.5 mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム

44. 2gとヨウ化カリウム2.2gとを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0276】上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aと分光増感色素Bとモル比で1:1のメタノール溶液を銀1モル当たり分光増感色素AとBとの合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 4.8×10^{-3} モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 5.4×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作製した。調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.042μm、球相当径の変動係数20%のヨウ素を均一に3.5モル%含むヨウ素化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、ケルカムク法を用いて80%と求められた。

【0277】《ハロゲン化銀乳剤2の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30℃を47℃に変更し、溶液Bは臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈することに変更し、溶液Dは臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈することに変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアン化鉄(II)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素Aと分光増感色素Bとのモル比で1:1のメタノール溶液の添加量を銀1モル当たり分光増感色素Aと分光増感色素Bとの合計として 7.5×1

0^{-4} モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 1.1×10^{-4} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して 3.3×10^{-3} モルに変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径0.080μm、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0278】《ハロゲン化銀乳剤3の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30℃を27℃に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。分光増感色素Aと分光増感色素Bとのモル比で1:1を固体分散物(ゼラチン水溶液)として添加量を銀1モル当たり分光増感色素Aと分光増感色素Bとの合計として 6×10^{-3} モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 5.2×10^{-4} モルに変えた以外は乳剤1と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径0.034μm、球相当径の変動係数20%のヨウ素を均一に3.5モル%含むヨウ素化銀粒子であった。

【0279】《塗布液用混合乳剤A~Jの調製》ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。次いで、表1に記載の一般式(1)で表される化合物をハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-3} モルを添加し、さらに塗布液用混合乳剤1kg当りハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水した。

【0280】《脂肪酸銀分散物の調製》ベヘン酸(ヘンケル社製、製品名Edenor C22-85R)87.6kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、tert-ブタノール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L(pH4.0)を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロ

ールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0281】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が45 μ S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値でa=0.14 μ m、b=0.4 μ m、c=0.6 μ m、平均アスペクト比5.2、平均球相当径0.52 μ m、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a, b, cは本文の規定)乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217)7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機(マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、商品名:マイクロフルイダイザーM-110SEH、G10Zインタラクションチャンバー使用)の圧力を1750kg/cm²に調節して、3回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0282】《還元剤の25質量%分散物の調製》上記一般式(I)の例示化合物(I-14)10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(アイメックス(株)製、UVM-2)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.42 μ m、最大粒子径2.0 μ m以下であった。得られた還元剤分散物は孔径10.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0283】《水素結合性化合物の20%分散物の調製》上記水素結合性化合物の例示化合物(I I-1)10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。

このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が20質量%になるように調製し、分散物を得た。こうして得た分散物に含まれる添加剤粒子はメジアン径0.42 μ m、最大粒子径1.6 μ m以下であった。得られた分散物は孔径10.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0284】《メルカプト化合物の10質量%分散物の調製》1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20質量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(アイメックス(株)製、UVM-2)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10質量%になるように調製し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径0.40 μ m、最大粒子径2.0 μ m以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径10.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径10 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0285】《有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1の調製》トリプロモメチルナフチルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20質量%水溶液2.5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(アイメックス(株)製、UVM-2)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.36 μ m、最大粒子径2.0 μ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0286】《有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-2の調製》有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリプロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリプロモメチル(4-

10

20

30

40

50

(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホン) フェニル) スルホン 5 kg を用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が 2.5 質量% となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 0.38 μm 、最大粒子径 2.0 μm 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0287】《有機ポリハロゲン化合物の 2.6 質量% 分散物-3 の調製》有機ポリハロゲン化合物の 2.0 質量% 分散物-1 と同様に、但し、トリプロモメチルナフチルスルホン 5 kg の代わりにトリプロモメチルフェニルスルホン 5 kg を用い、2.0 質量% MP203 水溶液を 5 kg とし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が 2.6 質量% となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 0.41 μm 、最大粒子径 2.0 μm 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは 10℃ 以下で保管した。

【0288】《フタラジン化合物の 5 質量% 溶液の調製》8 kg のクラレ (株) 製変性ポリビニルアルコール MP203 を水 174.57 kg に溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの 2.0 質量% 水溶液 3.15 kg と 6-イソプロピルフタラジンの 7.0 質量% 水溶液 14.28 kg を添加し、6-イソプロピルフタラジンの 5 質量% 液を調製した。

【0289】《顔料の 2.0 質量% 分散物の調製》C. I. Pigment Blue 60 を 64 g と花王 (株) 製デモール N を 6.4 g に水 250 g を添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズ 800 g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (アイメックス (株) 製、1/4 G サンドグライNDERミル) にて 2.5 時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 0.21 μm であった。

【0290】《SBR ラテックス 4.0 質量% の調製》下記の SBR ラテックスを蒸留水で 10 倍に希釈したものを限外濾過 (UF) 精製用モジュール (ダイセン・メンブレン・システム (株) 製、FS03-FC-FUYO3A1) を用いてイオン伝導度が 1.5 mS/cm になるまで希釈精製し、三洋化成 (株) 製サンデット-BL を 0.22 質量% になるよう添加した。更に NaOH と NH₄OH を用いて Na⁺ イオン: NH₄⁺ イオン = 1: 2.3 (モル比) になるように添加し、pH 8.4 に調整した。この時のラテックス濃度は 4.0 質量% であった。

(SBR ラテックス: -St (71) -Bu (26) -

AA (3) - のラテックス) 平均粒径 0.1 μm 、濃度 4.5 質量%、25℃、相対湿度 60% における平衡含水率 0.6 質量%、イオン伝導度 4.2 mS/cm (イオン伝導度の測定は東亜電波工業 (株) 製伝導度計 CM-30S 使用し、ラテックス原液 (4.0 質量%) を 25℃ にて測定)、pH 8.2

【0291】《画像形成層塗布液 A~J の調製》上記で得た顔料の 2.0 質量% 分散物を 1.1 g、脂肪酸銀分散物 103 g、ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、PVA-205) の 2.0 質量% 水溶液 5 g、還元剤の 2.5 質量% 分散物 25.0 g、水素結合性化合物の 2.0% 分散物を還元剤の使用量に対し 100 モル%、有機ポリハロゲン化合物分散物-1, -2, -3 を 5:1:3

(質量比) で総量 14.0 g、メルカプト化合物の 1.0 質量% 分散物 5.8 g、限外濾過 (UF) 精製して pH 調整した SBR ラテックス (Tg: 24℃) 4.0 質量% を 106 g、フタラジン化合物の 5 質量% 溶液 18 ml、表 1 に記載される種類の一般式 (D) の化合物を等モル量のアンモニア水とともに 5% メタノール/水 (1/1) に溶解した溶液を還元剤の使用量に対し 3 モル% で順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤 A~J 10 g を良く混合した画像形成層 (乳剤層、感光性層) 塗布液をそのままコーティングダイへ 70 ml/m² となるように送液し、塗布した。上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器の B 型粘度計で測定して、40℃ (No. 1 ローター、60 rpm) で 85 [mPa·s] であった。レオメトリックスファーマーイスト株式会社製 RFS フルードスペクトロメーターを使用した 25℃ での塗布液の粘度は剪断速度が 0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ 1500、220、70、40、20 [mPa·s] であった。

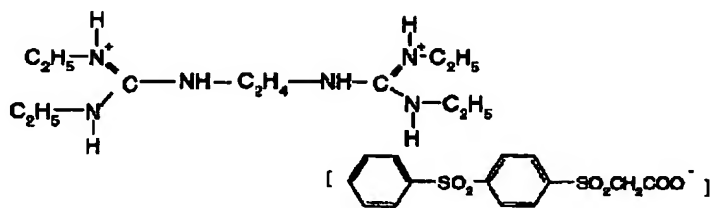
【0292】《画像形成面中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、PVA-205) の 1.0 質量% 水溶液 772 g、顔料の 2.0 質量% 分散物 5.3 g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合質量比 64/9/20/5/2) ラテックス 27.5 質量% 液 226 g にエアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量% 水溶液を 2 ml、フタル酸二アンモニウム塩の 2.0 質量% 水溶液を 10.5 ml、総量 880 g になるように水を加え、pH が 7.5 になるように NaOH で調整して中間層塗布液とし、10 ml/m² になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度は B 型粘度計 40℃ (No. 1 ローター、60 rpm) で 21 [mPa·s] であった。

【0293】《画像形成面保護層第 1 層塗布液の調製》イナートゼラチン 64 g を水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合質量

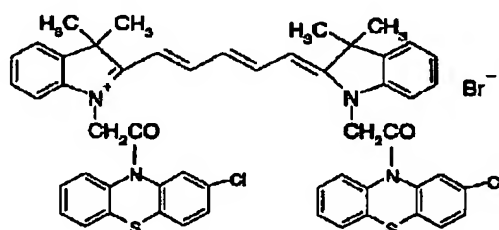
比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で17[mPa・s]であった。

【0294】《画像形成面保護層第2層塗布液の調製》イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量%溶液を3.2ml、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.5μm)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布*

塩基プレカーサー化合物11



シアニン染料化合物13



【0297】

*直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で9[mPa・s]であった。

【0295】《熱現像感光材料1~10の作製》上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m²となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g/m²となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作製した。バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層(ハロゲン化銀の塗布銀量0.14g/m²)、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した。塗布乾燥条件は以下のとおりである。塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10~0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196~882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10~20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23~45℃、湿球温度15~21℃の乾燥風で乾燥させた。乾燥後、25℃で相対湿度40~60%で調湿した後、膜面を70~90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で画像形成層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、画像形成面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

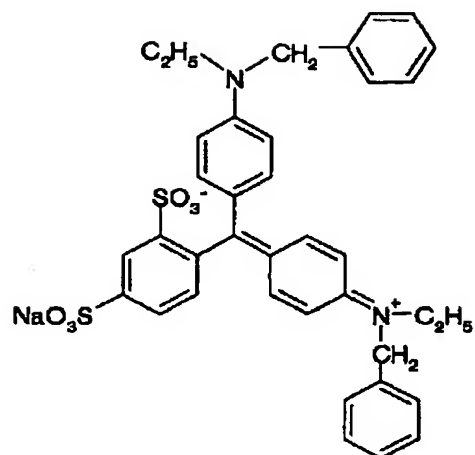
【0296】

【化70】

50 【化71】

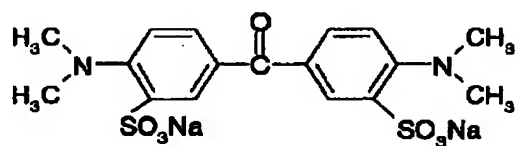
青色染料化合物 14

141

* 【0298】
【化72】

10

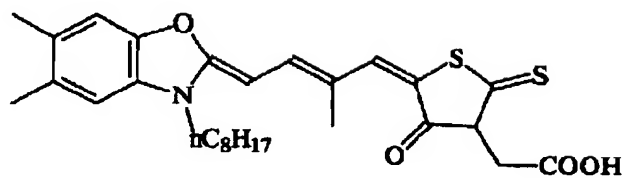
黄色染料化合物 15



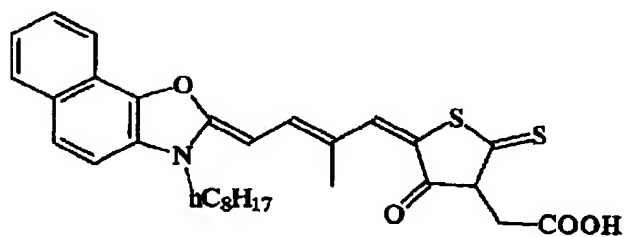
20

分光増感色素 A

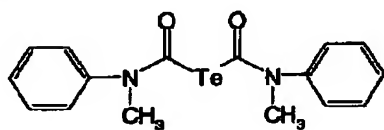
*



分光増感色素 B



テルル増感剤 C



【0299】《評価》

(写真性能の評価) 得られた試料は半切サイズに切断し、25℃、相対湿度50%の環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

(包装材料) PET 10μm/PE 12μm/アルミ箔 9μm/Ny 15μm/カーボン3%を含むポリエチレン50μm

酸素透過率: 0ml/Pa・m²・25℃・day、水分透過率: 0g/Pa・m²・25℃・day

【0300】作製された熱現像感光材料の試料に富士メディカルドライレーザーイメジャーFM-DP L (最大60mW (I I I B) 出力の660nm半導体レーザー搭載) にてレーザー露光を行い、熱現像(約112℃-119℃-121℃-121℃に設定した4枚のパネルヒータで24秒)を行った後、各試料の相対感度(ΔS)とカブリ濃度とを測定した。これらの値も表1中に記載した。

【0301】(画像の銀色調差の評価) 作製された各熱現像感光材料の試料を富士メディカルドライレーザーイメジャーFM-DP L (最大60mW (I I I B) 出力の660nm半導体レーザー搭載) にてレーザー露光処理をおこなった。ついで標準熱現像温度(約112℃-119℃-121℃-121℃に設定した4枚のパ*

*ネルヒータで24秒) に対して+3℃、-3℃の各温度で熱現像した。各温度条件における銀色調の差を目視によって下記の規準に従って評価した。結果を表1に示す。

【0302】<評価>

◎: 温度条件による銀色調差がほとんどなく良好である。

○: 温度条件による銀色調差が小さいが識別できる。

△: 温度条件による銀色調差が大きい許容内である。

×: 温度条件による銀色調差が大きく問題である。

【0303】(システム環境依存性の評価) 富士メディカルドライレーザーイメジャーFM-DP L (最大60mW (I I I B) 出力の660nm半導体レーザー搭載) を恒温恒湿槽に設置し、32℃・相対湿度70%、32℃・相対湿度10%、13℃・相対湿度70%および13℃・相対湿度25%の4条件で熱現像感光材料を、露光、熱現像し、得られた画像の評価を濃度計によっておこなった。25℃・相対湿度60%の条件下において濃度1.2を与える露光量に対して、実際に得られた濃度を測定し、上記4条件での出力濃度の中で最大値と最小値との差を比較した。結果を表1に示す。

【0304】

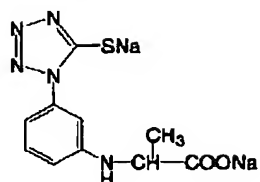
【表1】

熱現像感光材料	一般式(I)の化合物	一般式(D)の化合物	感度	かぶり	画像の銀色調差	システム環境依存性	
1	—	—	100	0.16	△	0.15	比較
2	化合物(1-1)	—	215	0.15	○	0.05	本発明
3	化合物(1-2)	—	201	0.17	○	0.06	本発明
4	化合物(1-3)	—	185	0.16	○	0.06	本発明
5	—	D-1	229	0.17	△	0.13	比較
6	化合物(1-1)	D-1	492	0.16	◎	0.03	本発明
7	化合物(1-2)	D-1	460	0.18	◎	0.04	本発明
8	化合物(1-3)	D-1	423	0.17	◎	0.04	本発明
9	化合物(1-1)	D-12	472	0.17	◎	0.03	本発明
10	化合物(1-1)	D-120	425	0.16	◎	0.04	比較

【0305】

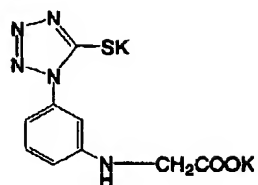
【化73】

化学式 (1-1)

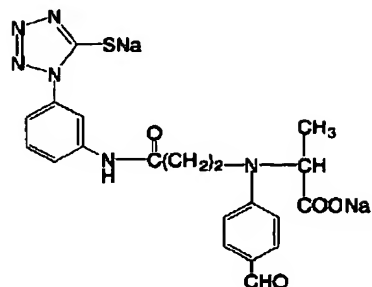


145

化学式 (1-2)



化学式 (1-3)



【0306】表1から一般式(1)で表される化合物を含有する本発明の熱現像感光材料は、感度、かぶり、画像の色調および環境依存性に優れていることがわかる。また、一般式(D)の化合物を含むとさらに感度、画像の色調および環境依存性が向上することがわかる。

【0307】

【発明の効果】本発明の熱現像感光材料は、低カブリで保存性がよく、さらに高感度、高Dmax(最高濃度)および高色調を満たし、現像時の温度および温度依存性

10 の小さいという特徴を備えている。